

TrainMiC® Presentations Translated in Portuguese

*Ewa Bulska, Ricardo Bettencourt da Silva,
Martina Hedrich, Bertil Magnusson, Nineta
Majcen, Snježana Marinčić, Ioannis
Papadakis, Marina Patriarca, Emilia
Vassileva, Philip Taylor*

Translated by:
Cristina Maria Roque Ramiro De Oliveira, Ricardo
Bettencourt da Silva, Maria Filomena Camões,
Alice Isabel De Jesus Mosca, Florbela Dias, Paula
Alexandra Lourenço Teixeira, Maria Ascensão
Trancoso

2014



European Commission

Joint Research Centre

Institute for Reference Materials and Measurements

Contact information

TrainMiC secretariat

Address: Joint Research Centre, Retieseweg 111, B-2440 Geel, Belgium

E-mail: jrc-irmm-trainmic@ec.europa.eu

Tel.: +32 14 571 608

Fax: +32 14 571 863

JRC Science Hub

<https://ec.europa.eu/jrc>

Legal Notice

This publication is a Technical Report by the Joint Research Centre, the European Commission's in-house science service.

It aims to provide evidence-based scientific support to the European policy-making process. The scientific output expressed does not imply a policy position of the European Commission. Neither the European Commission nor any person acting on behalf of the Commission is responsible for the use which might be made of this publication..

JRC89790

EUR 26584 PT

ISBN 978-92-79-38201-7 (PDF)

ISBN 978-92-79-38204-8 (print)

ISSN 1018-5593 (print)

ISSN 1831-9424 (online)

doi:10.2787/93226

Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2014

© European Union, 2014

Reproduction is authorised provided the source is acknowledged.

Printed in Belgium

Abstract

TrainMiC® is a European programme for life-long learning about how to interpret the metrological requirements in chemistry. It is operational across many parts of Europe via national teams. These teams use shareware pedagogic tools which have been harmonized at European level by a joint effort of many experts across Europe working in an editorial board. The material has been translated into fourteen different languages. In this publication, TrainMiC® presentations translated in Portuguese language by the Portuguese TrainMiC® team are published.

Table of Contents

1. Introduction	4
1.1 What is TrainMiC®?	4
1.2 Training material.....	4
2. Short description of translated TrainMiC® presentations	5
2.1 TrainMiC®: Introduction to Metrology in Chemistry	5
2.2 TrainMiC®: Traceability of Measurement Results.....	5
2.3 TrainMiC®: Single laboratory validation of measurement procedures.....	6
2.4 TrainMiC®: Uncertainty of measurement: Principles and Approaches to evaluation	6
2.5 TrainMiC®: Statistics for analytical chemistry	6
2.6 TrainMiC®: Selection and use of reference materials	6
2.7 TrainMiC®: Interlaboratory comparisons.....	7
3. TrainMiC® Presentations in Portuguese	8
3.1 Introduction to metrology in chemistry in Portuguese	8
3.2 Traceability of measurement results in Portuguese	27
3.3 Single laboratory validation of measurement procedures in Portuguese.....	27
3.4 Uncertainty of measurement: Principles and approaches to evaluation in Portuguese.....	58
3.5 Statistics for analytical chemistry in Portuguese	117
3.6 Selection and use of reference materials in Portuguese	139
3.7 Interlaboratory comparisons in Portuguese.....	159

1. Introduction

1.1 What is TrainMiC®?

TrainMiC® is a life-long learning programme providing European-wide, harmonised training in metrology in chemistry. It aims to improve the quality of analytical results by training laboratory practitioners in reference, designated and control laboratories and within the inspection authorities on how to interpret the metrological requirements of the ISO/IEC-17025 for chemical and bio-analytical measurements in different sectors (environment, food, consumer protection, etc.).

The programme operates via a network of about 90 authorised trainers who have signed a licence agreement with the commission. The JRC-IRMM manages the programme, provides training of new trainers and organises customised training events in support of EU policies focusing on needs linked to the single market and external trade (European Neighbourhood Policy), security and consumer protection. About 500 practitioners are trained every year.

To-date, the TrainMiC® programme has reached more than 8400 practitioners in 35 countries. Training material has been translated into 14 languages and national TrainMiC® teams are operational in 26 countries. The programme has become a sustainable platform for technical and scientific harmonisation opening the way to collaboration across Europe and beyond.

1.2 Training material

TrainMiC® training material consists of nine modules, a growing library of practical examples and mini-case studies. The licensed trainers can access a restricted information platform to download training material. The trainers use presentations to provide theoretical training covering the topics related to metrology in chemistry and the requirements of the related standards and guidelines (e.g. ISO/IEC-17025, ISO Guides 34 and 35 and ISO-17043).

The presentations are prepared, updated and approved by the TrainMiC® editorial board. All presentations have speaker's notes, to assist the authorised TrainMiC® trainers to give a harmonised interpretation of the material.

TrainMiC® examples complement the presentations and provide practical exercises for different areas of application e.g., environmental analysis, clinical analysis, and food safety and quality. They are organised according to a standardised template and consist of three parts i.e. traceability, validation and uncertainty estimation. These examples are developed by authorised trainers and are accepted by the editorial board and published after a peer-review procedure.

The production of training material is a collaborative effort of many individuals, and therefore the copyright is established at the European level and is with the European Union. The material can be used by others in a non-profit manner, after prior consent by the TrainMiC® management board.

The modules in presentation format are:

- Introduction to metrology in chemistry
- Traceability of measurement results
- Single laboratory validation of measurement procedures
- Uncertainty of measurement: Principles and approaches to evaluation
- Statistics for analytical chemistry
- Selection and use of reference materials
- Interlaboratory comparisons
- Internal quality control
- Sampling as a part of measurement procedure

One module is available in e-learning format:

- Single laboratory validation of measurement procedures (e-learning module and mini-game)

Books of examples and with training modules have also been published:

- *Practical Examples on Traceability, Measurement Uncertainty and Validation in Chemistry: Vol. 1*
 - EX 06 Analysis of Gold Alloys by Flame Atomic Absorption Spectrometry by Veselin Kmetov, and Emilia Vassileva
 - EX 10 Determination of Calcium in Serum by Spectrophotometry by Steluta Duta and Philip Taylor
 - EX 08 Determination of Radium in Water by α -Spectrometry by Ljudmila Benedik, Urška Repinc and Monika Inkret
 - EX 04 Determination of Polar Pesticides by Liquid Chromatography-Mass Spectrometry by Allan Kunnapas, Koit Herodes and Ivo Leito
 - EX 07 Determination of Ammonium in Water by Flow Analysis (CFA) and Spectrometric Detection by Bertil Magnusson
- *Practical Examples on Traceability, Measurement Uncertainty and Validation in Chemistry: Vol. 2*
 - EX 22 Simultaneous Determination of Retinol and α -Tocopherol in Human Serum by HPLC with UV and Fluorimetric Detection by Antonella Semeraro, Ilaria Altieri, Elena Amico di Meane, Sabrina Barbizzi, Maria Belli, Antonio Menditto, Marina Patriarca, Giancarlo Pistone and Michela Segà;
 - EX 17 Determination of Cyclamate Concentration in Soft Drinks by a High Performance Liquid Chromatographic Method by Gordana Horvat and Snježana Marinčić;
 - EX 25 Determination of Arsenic in Ground Water by Flame Atomic Absorption Spectrometry (Hydride Technique) by Nada L. Lazić and Jelena Bebić;
 - EX 16 Determination of Sodium Chloride in Milk Products by Volhard's Method by Tidža Muhić-Šarac, Munir Mehović and Mustafa Memić;
 - EX 09 Determination of Total Organic Carbon (TOC) in Waste Water by Brigita Tepuš and Marjana Simonič.
- *Analytical Measurement: Measurement Uncertainty and Statistics* edited by Nineta Majcen and Vaidotas Gegevičius

2. Short description of translated TrainMiC® presentations

2.1 TrainMiC®: Introduction to metrology in chemistry

The quality of chemical measurements is an important issue in today's world influencing quality of life, border-cross trade and commerce. On an international scale, the world of chemical measurements is undergoing major changes. Over a decade initiatives have been taken at an international level and across the measurement sectors to ensure that the measurement science issues are applied in a systematic way. This is done to improve the quality of chemical measurement results and thus make them acceptable everywhere. Only in relatively recent years have the principles of measurement science (metrology) in chemistry received the attention they should. This does not replace the need for many aspects of quality assurance, but compliments this, i.e. bringing a solid foundation to build on. In the past, emphasis has been nearly exclusively on quality management systems and accreditation. Today, the spotlight is finally back on the basics in measurement science.

TrainMiC® applies the principles of the International Vocabulary of Basic and General Terms in Metrology, VIM (ISO, 1993, ISBN 92-67-01075-1) and the Guide to the Expression of Uncertainty in Measurements, GUM (ISO, 1993, ISBN 92-67-10188-9).

2.2 TrainMiC®: Traceability of measurement results

In this presentation, various issues concerning traceability of chemical measurement results are addressed. According to VIM, "traceability" means "properties of the result of a measurement or

the value of a standard whereby it can be related to stated references, usually national or international standards, through an unbroken chain of comparisons all having stated uncertainties". Therefore, every link in the traceability chain should consist of comparisons that are essentially measurements in accordance with the above-proposed meanings, which include the validation of the measurement procedure and the use of reference materials. Not all-chemical measurements are, or should be, traceable to the mole. Other stated references are accepted as well.

2.3 TrainMiC®: Single laboratory validation of measurement procedures

Validation of a measurement procedure can be regarded as one of the most important parts of everyday laboratory work. In choosing the most promising candidate method, one should consider the expertise in the laboratory, whether it is used routinely and whether the chosen method is fit for the intended purpose. Validation of the measurement procedure increases confidence for users of the measurement procedure and measurement results, and provides information on procedure performance characteristics. According to ISO/IEC 17025 the confirmation of validated procedures is required.

2.4 TrainMiC®: Uncertainty of measurement: Principles and approaches to evaluation

Measurement uncertainty is an important ISO/IEC 17025 requirement. Two TrainMiC presentations are dedicated to the uncertainty of measurement results. The first one (Principles) focusses on the general understanding of the uncertainty concept, highlighting that the aim of uncertainty evaluation is to be able to make reliable decisions. The second presentation (Approaches to evaluation) explains and demystifies the approach of the ISO-GUM (Guide to expression of uncertainty in measurement) to estimate and report the uncertainty of a measurement result obtained following a specific measurement procedure. A clear description of all steps needed for uncertainty evaluation is presented with the respective examples. The modelling approach for estimation of measurement uncertainty is compared with single laboratory validation and interlaboratory validation approaches. This presentation gives guidance on selection of approach for different purposes and draws attention to critical issues when applying various approaches.

2.5 TrainMiC®: Statistics for analytical chemistry

In this presentation, statistical concepts which provide the necessary foundations for more specialised expertise in any area of chemical analysis are briefly discussed. The selected topics (regression and correlation, linear regression, calibration, residuals and residual analysis) illustrate the basic assumptions of most analytical methods and are necessary components of our general understanding of "quantitative analysis". Further information mostly on the functional aspects on the concepts widely used for validation of analytical methods as α and β errors, limit of detection, control charts are presented. The simplest form of the analysis of variance (ANOVA) - one way ANOVA is also given. The aim of this presentation is to make the users familiar with the basics of applied statistics, help them to design and conduct their experiments properly and extract as much information from the results as they legitimately can.

2.6 TrainMiC®: Selection and use of reference materials

In this presentation, definition, types of certified reference materials (CRMs), their production and use are discussed and critically evaluated, again with a number of examples. The properties of different CRMs, pure substance for calibration, pure substance for matrix matching as well as matrix CRMs are discussed. Several comments on the production procedure and requirement are given as the user of CRMs should be aware of the fact that making CRMs is not a trivial task, but needs skills and a proper installation for production. The user should also know how to look for the most appropriate CRMs and need to be aware that producers should provide respective information on traceability, which should be stated and demonstrated. It is concluded that a high quality CRM should have a stated traceability of the certified value, state an ISO-GUM uncertainty

of the certified value, both should be demonstrated, and preferably be produced according to a method described under ISO Guide 35.

2.7 TrainMiC[®]: Interlaboratory comparisons

The aim of this presentation is to focus on the different kinds of interlaboratory comparisons (ILCs) and/or proficiency tests (PTs). The goal is to demonstrate that participating in ILCs or PTs enables a laboratory to demonstrate its ability to make a specific measurement and should lead to improved quality of results. The results from ILCs or PTs are of crucial interest for laboratories as these provide clear information of its ability to provide reliable results to its customers. It would be pointed out that the participation is either voluntary or forced by external requirements (e.g. legal, accreditation, control bodies). Most ILCs and PT schemes involve comparison of participants' results with an assigned value, which has been delivered by a reference laboratory, a sub-group of participants, consensus from the overall population of test results or by some other means. Corrective actions after participation to ILCs are also briefly discussed.

3. TrainMiC® Presentations in Portuguese

3.1 Introduction to metrology in chemistry in Portuguese



Introdução à Metrologia Química

*Construção de uma sólida
infraestrutura
de
medições químicas*

© European Communities, 2003- 2007



Este curso é destinado a...

- **Executantes de medições** que
 - Se projectam para fora do laboratório (ex: bases de dados conjuntas/comuns)
 - Atravessam fronteiras (ex: comércio)
 - São usadas em contextos legais (ex: controlo do laboratório e organismos oficiais)
- **Vendedores** (ou candidatos a) de serviços de medição
- **Agentes de Ensino** de profissionais destas áreas
- **Auditores técnicos** (ex: 17025)

Novembro de 2012
© European Communities, 2003- 2007

MIC-2

2

- O que é a Metrologia Química?
- Por que é necessária?
- Quais são as diferenças para a Metrologia Física?

- Mostrar a sua importância
- Como pode ser implementada

Definir: Uma linguagem comum

Procedimentos comuns

- Evidenciar a relevância na melhoria da qualidade das medições

*A nova abordagem global do CIPM-MRA:
foco na metrologia & na integração*

Novembro de 2012
© European Communities, 2003- 2007

MIC-2

3

Metrologia = Ciência da Medição

Trata de fazer **compreender** o processo de medição

(não de como medir com a menor incerteza possível)

Novembro de 2012
© European Communities, 2003- 2007

MIC-2

4

As sociedades modernas utilizam medições

- em tecnologia
- em trocas comerciais
- no estabelecimento de regulamentos
(cerca de 40% das Directivas Europeias envolvem medições)

A Metrologia é importante

e a Comissão Europeia promove-a!

Novembro de 2012
© European Communities, 2003-2007

MiC-2

5

Abordagem da Química Analítica



Tradicional



Metrológica

Alguns princípios:

- mantêm-se...
- são melhorados!
- são modificados!

Novembro de 2012
© European Communities, 2003-2007

MiC-2

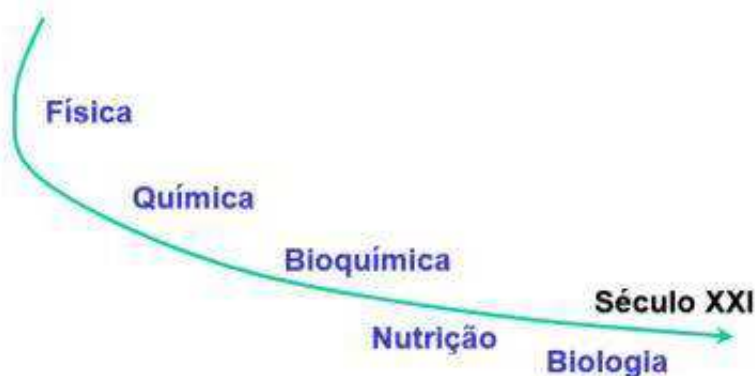
6

- ⊗ O meu resultado está correcto, mas não preciso de provar porquê
- ⊗ Não é necessário afirmar & demonstrar a rastreabilidade
- ⊗ Não é possível escrever uma equação modelo
- ⊗ Não é possível usar uma base comum para estimativa de incertezas
- ⊗ Quanto mais pequeno for o número sob " \pm " melhor é o meu laboratório
- ⊗ Faço assim há muito e sei muito bem como fazer!

- **Informação limitada:** "a Verdade" só existe em teoria, pois apenas pode ser aproximada
- **Realismo:** faça-se como se fazer nunca estará perfeito
- **Transparência:** registe-se tudo com clareza, sem deixar nada de fora
- **Revisão crítica:** nunca se verão problemas se não se olhar de forma crítica
- Linguagem e práticas **normalizadas/unificadas** entre disciplinas & sectores

Progrida-se na senda da melhoria contínua

O que é que se está a tentar medir?
Qual é a **Mensuranda**?



Novembro de 2012
© European Communities, 2003- 2007

MiC-2

9

Os laboratórios dão os resultados aos Clientes

Resultado = valor ± incerteza

Trivial?

- Incerteza → exprime confiança intrínseca no resultado
- ISO-GUM → a forma corrente de avaliar a incerteza
- Vocabulário de Metrologia, VIM → Terminologia Unificada

Novembro de 2012
© European Communities, 2003- 2007

MiC-2

10

Tradicional

- É suficiente rastrear as medições a algum padrão de medição local
- Cada sector decide como exprimir a confiança
- A repetição de medições dá **toda** a informação necessária

Nova

- ✓ Explicitar, estabelecer e demonstrar a rastreabilidade
- ✓ Incerteza GUM → abordagem normalizada entre sectores
- ✓ A repetição de medições só dá **parte** da informação necessária

1. Está relacionada com os fundamentos da Química Analítica
2. É necessária para obter resultados de medições de boa qualidade
3. É da responsabilidade do laboratório que executa medições

MiP : Assenta geralmente em medições directas
→ na grande maioria "**independente da amostra**"
(comprimento, massa, temperatura,...)

MiC : Vários factores afectam a qualidade dos resultados
→ fortemente "**dependentes da amostra**"

Concentração de Cádmio em...

- ✓ água do mar
- ✓ solos
- ✓ sangue
- ✓ comida de bebés

Diferença

MiP : Medição=comparação de uma quantidade (ex: temperatura) ⇒ relacioná-la com uma unidade (ex: K)
Maior impacto : calibração (equipamento)

Semelhança

MiC : Medição química=comparação da quantidade de um analito (ex: [DDT] em leite) ⇒ relacioná-la com uma unidade (ex: mol/kg; mg/kg)
Maior impacto: amostragem, extracção de DDT, soluções de calibração, digestão da matriz, e... calibração (equipamento)

"Medição": determinação de um valor de uma quantidade

"Mensuranda": o que se tenta medir

"Analito": o composto, ou a espécie que se mede

"Modelo": a equação usada para calcular o resultado final (usa-se sempre uma!)

Este modelo é uma descrição *aproximada* da realidade

A definição completa destes termos pode ser encontrada no VIM 3. 2007

Grandeza	Analito	Mensuranda	Unidade	Referência determinada
Fracção mássica w	DDT	$w(\text{DDT})$ no solo	ng/kg	SI
Concentração c	Pb	$c(\text{Pb})$ em água residual	ng/L	SI
Contagem	<i>E. Coli</i>	Número de <i>E. Coli</i> por unidade de superfície	m^{-2}	SI
Actividade	amilase	$A(\text{amilase})$	Katal	SI
pH	Íões H^+	$a(\text{H}_3\text{O}^+)$ em água residual	unidades de pH	Escala de pH
Dureza da água	CaCO_3	Concentração CaCO_3	Grau	Escala da dureza da água
Número de octanas		Número de octanas	Nº de octanas	Escala do número de octanas

- ☒ Preparação da amostra no laboratório (sub-amostragem, digestão, pré-concentração, separação, diluição,...)
- ☒ Calibração
- ☒ Medição (Instrumental)
- ☒ Avaliação crítica dos resultados
- ☒ Apresentação dos resultados: valor \pm incerteza

Tenha os cuidados adequados de armazenamento e manipulação da amostra !

- ☛ Uma afirmação não é uma prova!
- ☛ Não olhar só para o *sistema & processo* (ex: gestão de qualidade de um sistema, normas escritas); mas também para os **RESULTADOS**

- ...se se tem um sistema de gestão de qualidade no laboratório, os resultados têm *automaticamente* melhor qualidade...
- se se têm procedimentos escritos, os resultados têm *automaticamente* melhor qualidade...
- se se usa um Material de Referência Certificado/CRM, os resultados têm *automaticamente* melhor qualidade...

... alguns conceitos simplistas no percurso para resultados de medições com melhor qualidade!

Novembro de 2012
© European Communities, 2003- 2007

M&C-2

19

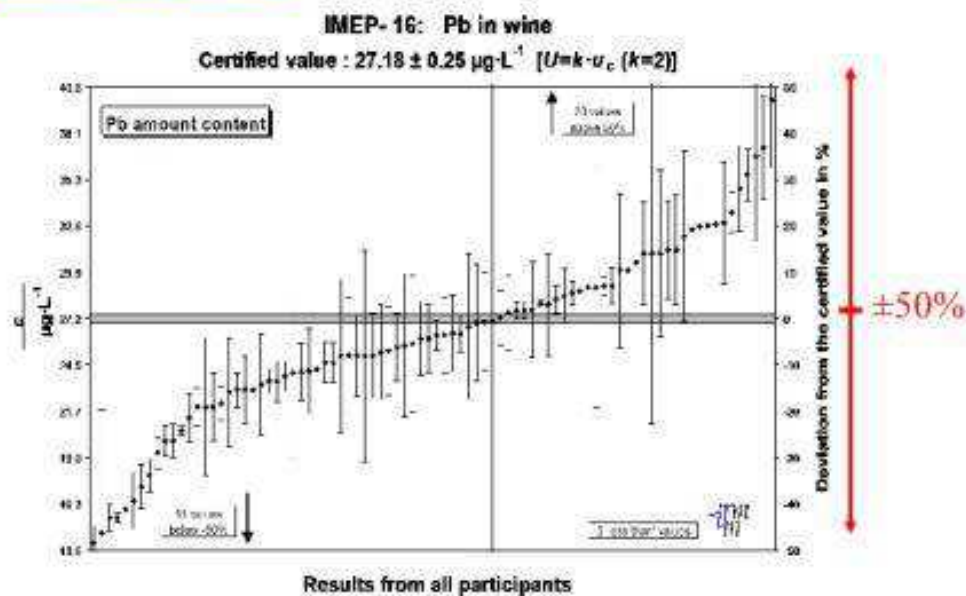


Directiva EC 2001/22
Regulamento EC 2676/90
Regulamento EC 466/2001
⇒ Valor limite de 0,2 mg Pb /Kg

Novembro de 2012
© European Communities, 2003- 2007

M&C-2

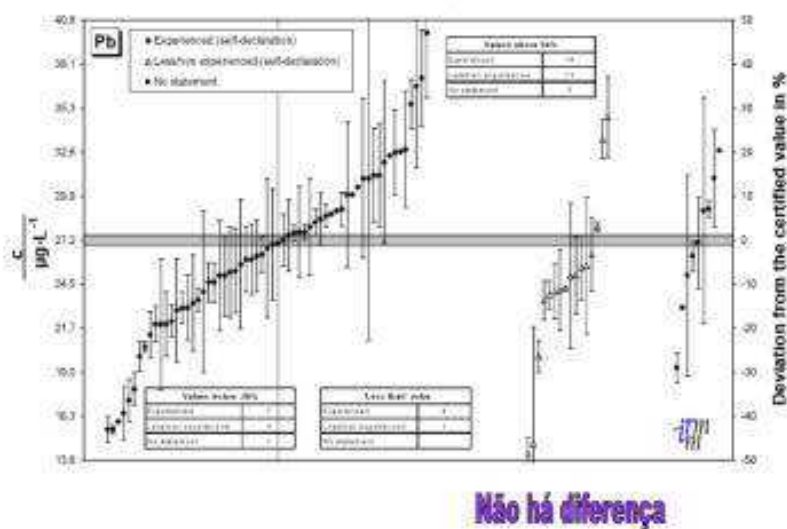
20



Novembro de 2012
© European Communities, 2003- 2007

MiC-2

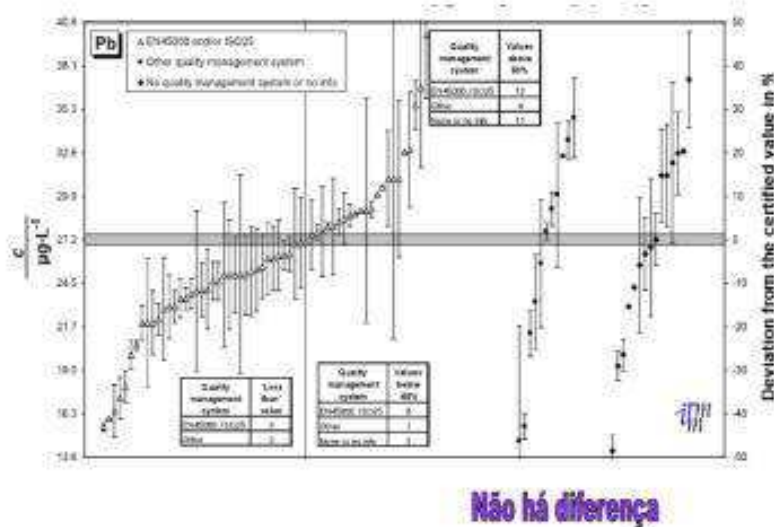
21



Novembro de 2012
© European Communities, 2003- 2007

MiC-2

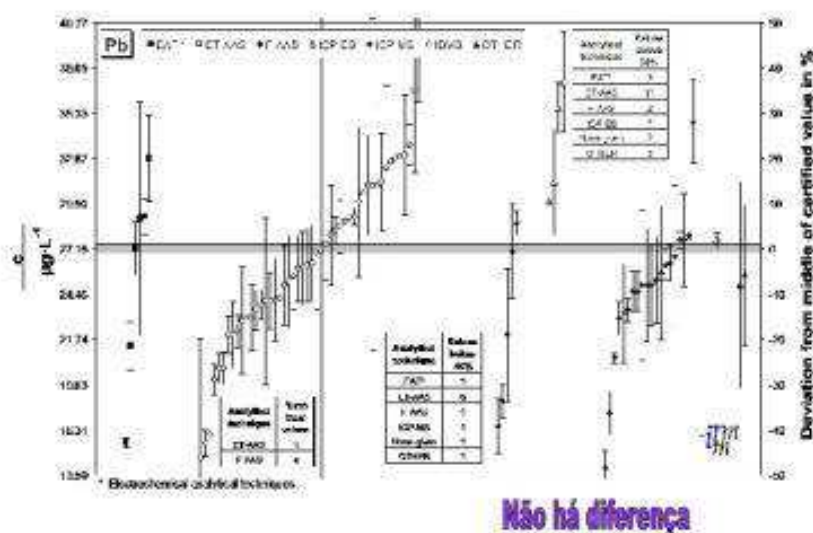
22



Novembro de 2012
© European Communities, 2003-2007

M&C-2

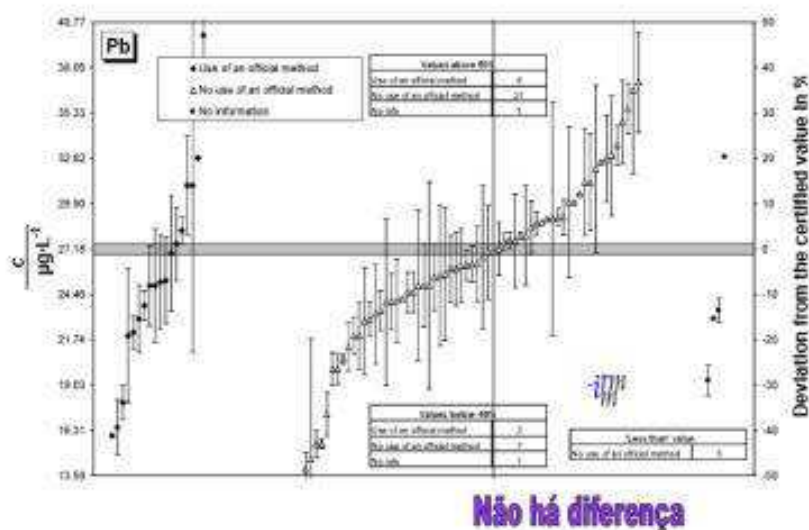
23



Novembro de 2012
© European Communities, 2003-2007

M&C-2

24



Novembro de 2012
© European Communities, 2003-2007

MiC-2

25

- Há coisas básicas que se aplicam a toda e qualquer medição (incluindo as medições químicas)
- Isto tem consequência na forma como os cientistas se organizam (de preferência NÃO por níveis sectoriais)
- Um laboratório também necessita de agir "em bloco", como uma organização
- Nada se sobrepõe à evidência experimental para substantiar uma afirmação de competência

Novembro de 2012
© European Communities, 2003-2007

MiC-2

26

Requisitos de Gestão

- Funcionários com formação/competência
- Controlo de documentos
- Controlo de Registos
- Recepção de equipamento
- Responsabilização

Requisitos Técnicos

- Procedimentos validados
- Utilização de CRM
- Balanço de incertezas
- Calibração de instrumentos
- Rastreabilidade de resultados
- Comparações Inter-Laboratoriais

Novembro de 2012
© European Communities, 2003-2007

MiC-2

27

A "culinária" da Metrologia

- ✓ Escolher o sistema de medição correcto, adoptar um procedimento validado e demonstrá-lo/confirmá-lo
- ✓ Descrever correctamente o sistema de medição (lei/equação analítica)
- ✓ Indicar a referência a que os resultados são rastreáveis e demonstrar como o são
- ✓ Avaliar a incerteza dos resultados
- ✓ Escolher os CRM adequados e usá-los de forma apropriada

Novembro de 2012
© European Communities, 2003-2007

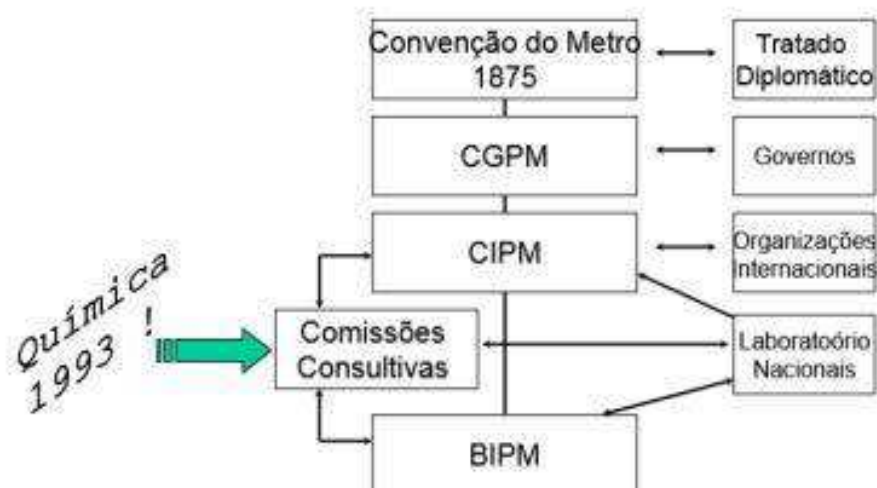
MiC-2

28

- Iniciativa mundial das organizações metrológicas
- Observando a Convenção do Metro
- Abordagem global: implementação de um sistema geral (em vez de sector-a-sector !)

Metrologia : incidindo de novo nas competências básicas da medição!

Organização de medições à escala internacional



Os países industrializados acordaram

*'uma vez medidos,
todos os resultados de medições são
aceites em qualquer lado'*

[assinado na CIPM, Paris (Outubro 1999)]

Fácil de dizer, difícil de fazer

Novembro de 2012
© European Communities, 2003-2007

MiC-2

31



Download from
www.bipm.fr

Mutual recognition
of national measurement standards
and of calibration and measurement certificates
issued by national metrology institutes

Paris, 14 October 1999

Comité international des poids et mesures
Bureau
international
des poids
et mesure

Organisation
intergouvernementale
de la Convention
du Mètre

Novembro de 2012
© European Communities, 2003-2007

MiC-2

32

Acordo de Reconhecimento Mútuo(MRA)

Base de dados de comparações-chave JRCB e BIPM

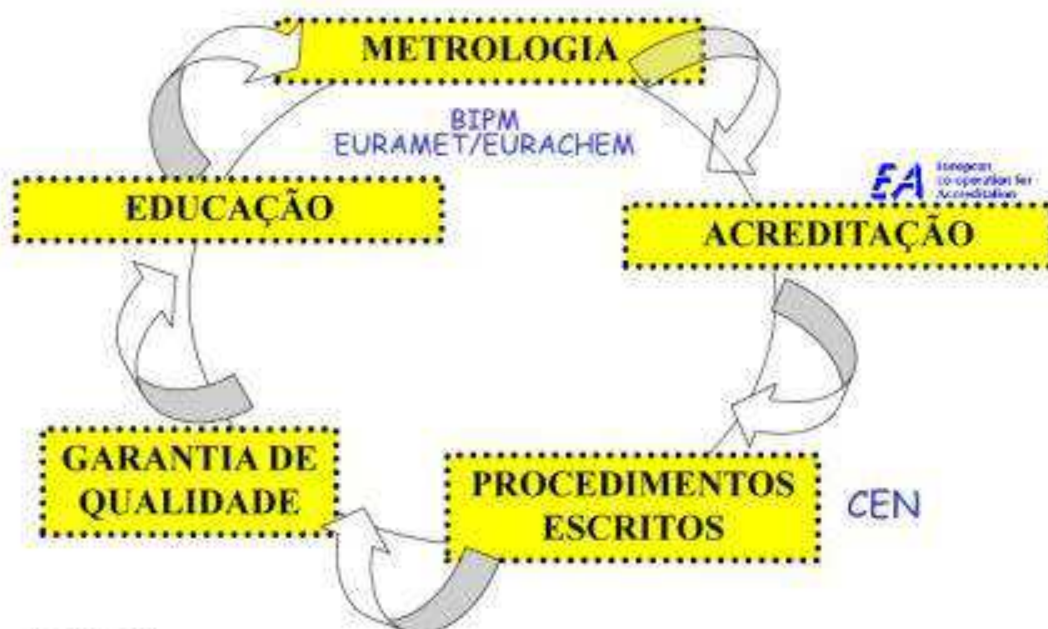
Num encontro em Paris a 14 de Outubro de 1999, os directores dos institutos metroológicos nacionais (NMI) de 33 Estados Membros da Convenção do Metro e representantes de duas organizações internacionais assinaram o Acordo de Reconhecimento Mútuo(MRA) de padrões nacionais de medição e de certificados de calibração e medição emitidos pelos institutos metroológicos nacionais.

Este Acordo de Reconhecimento Mútuo é uma resposta à necessidade crescente de um esquema transparente e compreensivo para dar aos utilizadores informação quantitativa credível sobre a comparabilidade dos serviços metroológicos nacionais e para fornecer uma base técnica para um acordo mais amplo negociado para o comércio internacional e questões de regulamentação.

Actualmente (2007) o CIPM MRA foi assinado por representantes de 67 institutos –de 45 Estados Membros, 20 Associados da CGPM e 2 organizações internacionais–e cobre ainda mais 115 institutos designados pelas instituições signatárias.

Organizações Metroológicas

- Institutos Nacionais de Medições (e os seus parceiros em medições químicas)
- Organização Metroológica Regional (EUROMET, SIM, APMP ...)
- ☒ Fornecedores de produtos “já prontos” para a disseminação da rastreabilidade (ex: o valor atribuído a um material de referência certificado, CRM ou a uma medição de referência)
- ☒ Redes organizadas (ex: www.euromet.org) (podem ser contactadas para informações)
- ☒ Transparência: necessidade de documentar e demonstrar a capacidade para a execução da medição)



Novembro de 2012
© European Communities, 2003- 2007

MiC-2

35

1) Perguntas ?

2) Avaliação do Módulo



Copyright notice
© European Communities, 2003-2007

A reprodução ou tradução de qualquer parte deste trabalho sem autorização das Comunidades Europeias é ilegal. A reprodução ou uso de qualquer parte deste trabalho está sujeita a autorização prévia. Os pedidos de autorização ou informações adicionais devem ser dirigidos a JRC-IRMM-TRAINMIC@ec.europa.eu.

Novembro de 2012
© European Communities, 2003- 2007

MiC-2

31

3.2 Traceability of measurement results in Portuguese



Rastreabilidade dos Resultados de Medição

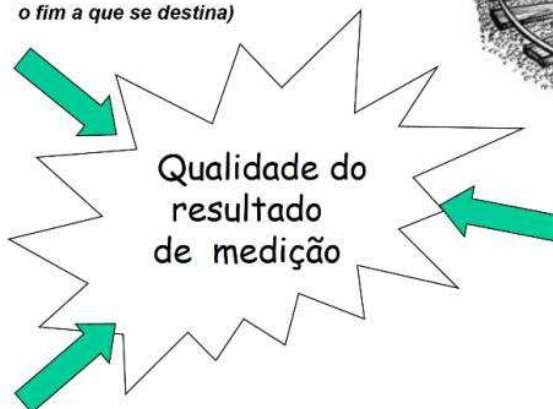
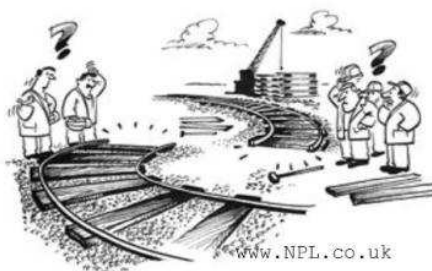
© European Communities, 2003- 2007



Objectivo da Comunicação

- O que é a Rastreabilidade?
- Para que é necessária?
- Como determinar a Rastreabilidade?
- Como demonstrar a Rastreabilidade?

Validação *(método, tendo em conta o fim a que se destina)*



Rastreabilidade
(O meu resultado é comparável a uma referência conhecida)

Balanço de Incertezas
(Como conheço o resultado)

Novembro 2012
© European Communities, 2003- 2007

Rastreabilidade - 2

Slide 3

Rastreabilidade de quê?

NÃO significa:

- ☒ ... rastreabilidade da amostra no laboratório
- ☒ ... rastreabilidade dos documentos num sistema de arquivo

Significa:

Rastreabilidade dos...

- ... Resultados de medição, ex. : teor de chumbo (mg/l) em água para consumo humano
- ... Valores de referência, ex.: valor certificado de um material de referência

NÃO aplicável ao:

- ☒ ... método, mas ao *resultado* obtido com um método

Novembro 2012
© European Communities, 2003- 2007

Rastreabilidade - 2

Slide 4

Significa:

Rastreabilidade a...

... Referências determinadas

ex. valor certificado de um material de referência

ex. definição de uma unidade do SI

NÃO aplicável:

- ☒ ... à instituição mas ao *resultado* ou ao valor fornecido por uma instituição
- ☒ ... ao calibrador (ex.: num "kit" bioquímico pronto a usar), mas sim ao valor de referência do calibrador

Rastreabilidade é a propriedade de um resultado de uma medição ou o valor de um padrão que consiste em poder relacionar-se a referências determinadas, geralmente padrões nacionais ou internacionais, por intermédio de uma cadeia ininterrupta de comparações, tendo todas incertezas determinadas.

①

②

③

④

[VIM, 6.10]

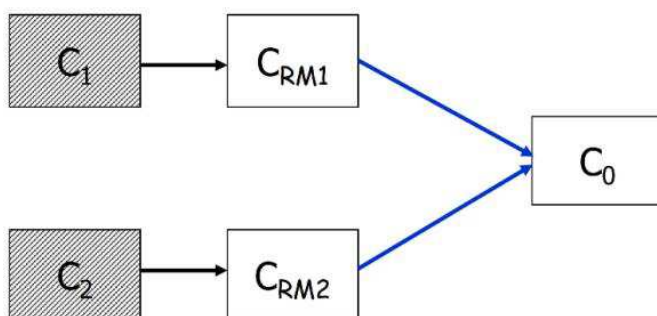
Rastreabilidade à mesma
referência estabelecida
é de importância vital para a
comparabilidade dos resultados

Comparabilidade (capacidade de comparação) e confiança (credibilidade) dos resultados de medição obtidos em diferentes laboratórios são de extrema importância caso se pretenda que constituam uma base aceitável para as tomadas de decisão e implementação da regulamentação.

As Comparações entre resultados de medição apenas são possíveis se estiverem expressos nas mesmas unidades (escala de medição)

- Unidades do SI (*m, kg, s, A, K, mol, cd*) ou suas combinações
- Melhores referências acordados internacionalmente (se não forem do SI) tais como:
 - ✓ escala delta para medições isotópicas
 - ✓ escala de pH
 - ✓ escala do número de octanas na gasolina
 - ✓ escala de cor CIE (medições espectrofotométricas da intensidade da cor)

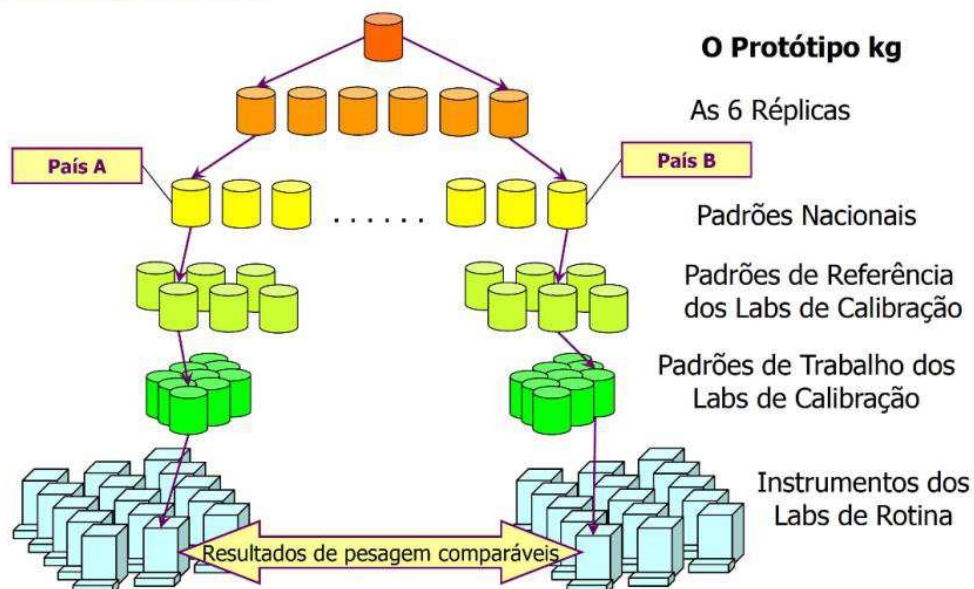
Padrões de referência comuns



C_1 & C_2 são comparáveis?

Sim, através de uma referência comum

Rastreabilidade da medição da massa



Estabelecer ... é um objectivo
&
Determinar ... é o que faço no Lab
&
Demonstrar ... é como evidencio

... Rastreabilidade

Analito: O artigo que é o sujeito de uma medição[GLP]
a substância a ser medida, ex.: colesterol

Mensuranda: Grandeza específica submetida à medição [VIM 2.6]
ex.: concentração de colesterol no soro

- Validação e Rastreabilidade estão fortemente articuladas
validação é uma parte da determinação da rastreabilidade
- Rastreabilidade e incerteza estão fortemente articuladas
cadeia "ininterrupta" de comparação & propagação "ininterrupta" da incerteza

Grandeza	Analito	Mensuranda	Unidade	Referência determinada
Fracção mássica w	DDT	$w(\text{DDT})$ no solo	ng/kg	SI
Concentração c	Pb	$c(\text{Pb})$ em água residual	ng/L	SI
Contagem	<i>E. Coli</i>	Número de <i>E. Coli</i> por unidade de superfície	m^{-2}	SI
Actividade	amilase	$A(\text{amilase})$	Katal	SI
pH	Iões H^+	$a(\text{H}_3\text{O}^+)$ em água residual	unidades de pH	Escala de pH
Dureza da água	CaCO_3	Concentração CaCO_3	Grau	Escala da dureza da água
Número de octanas		Número de octanas	Nº de octanas	Escala do número de octanas

Rastreabilidade

- a ser determinada **para cada** grandeza de entrada especificada no procedimento/modelo matemático (equação)
- determinada pela **calibração** através do uso de padrões adequados

Calibração:

Conjunto de operações que estabelecem, em condições especificadas, a relação entre valores de grandezas indicados por um instrumento de medição ou sistema de medição, ou valores representados por uma medida materializada ou um material de referência e os correspondentes valores realizados por padrões [VIM 6.11]

A calibração deve ser realizada com padrões de referência com demonstração da rastreabilidade e incertezas adequadamente pequenas

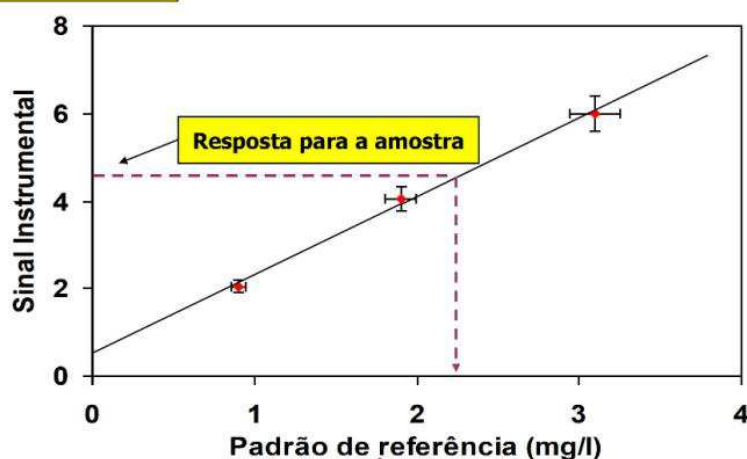
Novembro 2012
© European Communities, 2003- 2007

Rastreabilidade - 2

Slide 15

Resultado rastreável ao valor do Padrão de Referência

Preparação da amostra?



Novembro 2012
© European Communities, 2003- 2007

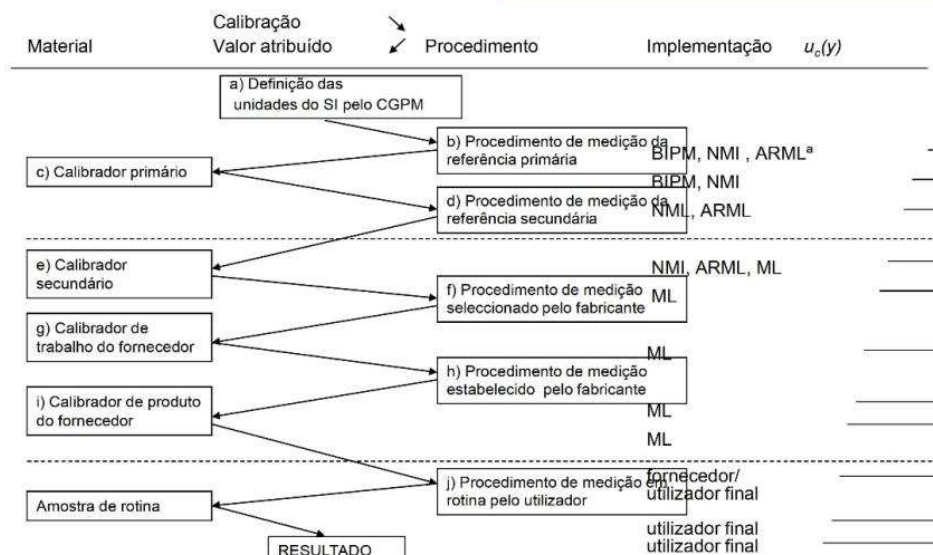
Rastreabilidade - 2

Slide 16



[ILAC-G2:1994]
Traceability of Measurements

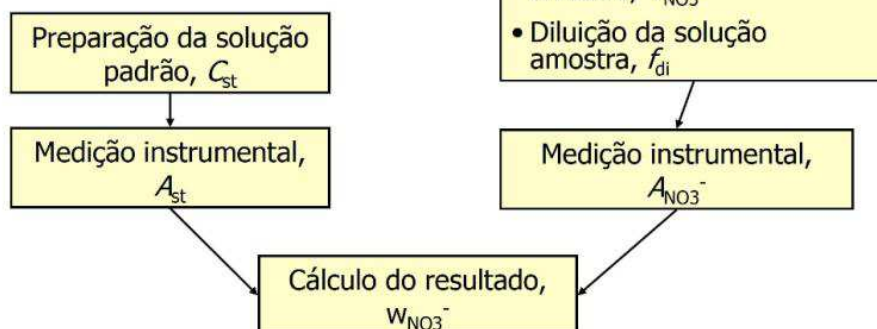
Rastreabilidade na área clínica de acordo com a ISO 17511



- ① Especificar a mensurada
- ② Escolher, adequadamente, um
 - Procedimento de medição
 - Modelo matemático (equação)
- ③ Demonstrar (na validação) que:
 - O modelo matemático (equação) é adequado (todas as grandezas de influência foram tidas em conta)
 - As condições de medição são adequadas
- ④ Determinar a rastreabilidade para cada grandeza de influência
 - Seleccionar padrões de referências apropriadas
 - Calibrar recorrendo a estes padrões
- ⑤ Avaliar a incerteza

[ver também EURACHEM/CITAC Guide, 2003]

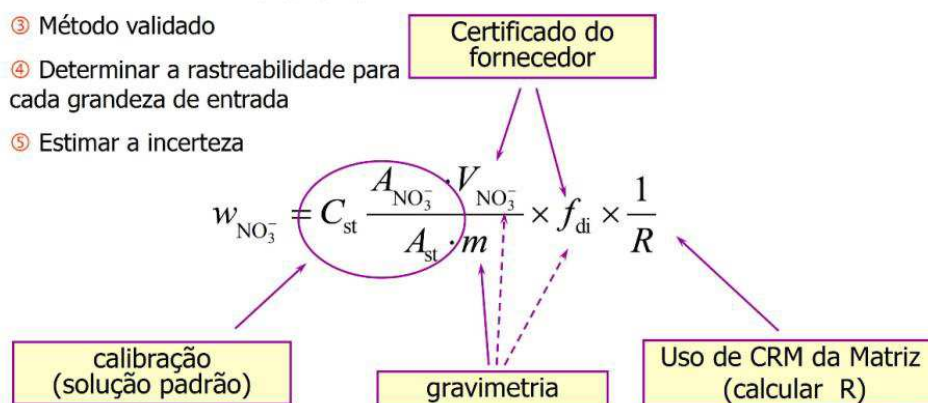
Determinação de
nitrato por
Cromatografia Iónica
em material vegetal



$$w_{\text{NO}_3^-} = C_{\text{st}} \frac{A_{\text{NO}_3^-} \cdot V_{\text{NO}_3^-}}{A_{\text{st}} \cdot m} \times f_{\text{di}} \times \frac{1}{R}$$

- $w_{\text{NO}_3^-}$ teor de nitrato na amostra (mg/g)
 C_{st} concentração de nitrato na solução padrão (mg/l)
 $A_{\text{NO}_3^-}$ intensidade do sinal da solução amostra (mS·s)
 A_{st} intensidade do sinal da solução padrão (mS·s)
 $V_{\text{NO}_3^-}$ volume da solução amostra (l)
 m massa da amostra seca (g)
 f_{di} factor de diluição (adimensional)
 R factor de recuperação (ex. Preparação da amostra)

- ① Mensuranda: teor de nitrato nas plantas
- ② Modelo matemático (equação)
- ③ Método validado
- ④ Determinar a rastreabilidade para cada grandeza de entrada
- ⑤ Estimar a incerteza



1) Perguntas?

2) Avaliação do Módulo

Novembro 2012
© European Communities, 2003- 2007

Rastreabilidade - 2

Slide 23

Copyright notice
© European Communities, 2003-2007

Reproduction or translation of any part of this work without permission from the European Communities is unlawful. Prior permission must be obtained for the reproduction or use of any part of this work. Requests for permission or further information should be addressed to the JRC-IRMM-TRAINMIC@ec.europa.eu.

Novembro 2012
© European Communities, 2003- 2007

Rastreabilidade - 2

Slide 24

3.3 Single laboratory validation of measurement procedures in Portuguese



Validação intralaboratorial de procedimentos de medição

© European Communities, 2003-2007



Objectivos

- Evidenciar o papel da validação como suporte à fiabilidade das medições analíticas
- Clarificar os requisitos para a validação de procedimentos de medição de acordo com a ISO/IEC 17025
- Dar orientações para a sua implementação na prática

Validação de um procedimento de medição

- Definições
- O que é?
- Porque é necessário?
- Como se faz?
- Qual é o resultado?

Validação

Verificação de que os requisitos especificados são adequados para determinado uso (VIM 3, 2.45)

Verificação

obtenção de evidência objectiva de que uma dada entidade satisfaz requisitos especificados (VIM 3, 2.44)

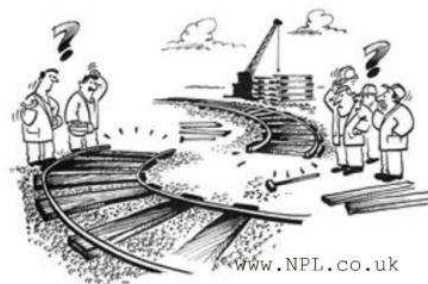
Validação

é a confirmação, através de exame e apresentação de evidência objectiva, de que os requisitos específicos relativos a uma dada utilização pretendida são satisfeitos (ISO/IEC 17025)

- Estabelecer os requisitos analíticos - o uso pretendido
- Definir as características de desempenho
- Verificar que os requisitos podem ser cumpridos pelo procedimento
- Declaração assinada sobre a adequação ao uso pretendido.

- O dever profissional do analista
 - fornecer evidências de que os resultados da medição são adequados para o uso pretendido
- Requisitos regulamentares
 - GLP, GMP, directivas...
- Sistemas de gestão da qualidade, avaliação da conformidade

ISO 9001, **ISO/IEC 17025, ISO 15189**



Validação *(método, tendo em conta o fim a que se destina)*



Rastreabilidade
(O meu resultado é comparável a uma referência conhecida)

Balanco de Incertezas
(Como conheço o resultado)

Que procedimentos devem ser validados?(1)

Todos os procedimentos!

Considera-se que as normas estão validadas

Pode um procedimento já validado, "automaticamente" funcionar no meu laboratório?

- Não, é necessário fornecer provas adicionais sobre o desempenho do procedimento de medição que confirmem a sua correcta aplicação no laboratório

- Não normalizados
- Desenvolvidos internamente
- Normas utilizadas fora do seu âmbito
- Normas modificadas

Todos os parâmetros relevantes do procedimento têm que ser investigados

- O grau de validação deve estar de acordo com os requisitos do cliente e deve ser baseado:
 - no risco de resultados errados
 - no custo de uma decisão errada
 - na informação disponível
 - em conhecimentos anteriores

O que devo validar?

- Validar todo o procedimento
(desde a subamostragem, preparação da amostra até ao resultado final)
- Validar toda a gama de concentração
(utilização pretendida)
- Validar todos os tipos de matrizes relevantes

Invistam esforço onde realmente é necessário



Como o fazemos?

- Definir o uso pretendido
- Definir quais os parâmetros de desempenho que necessitam ser validados e os requisitos para cada parâmetro
- Definir as experiências necessárias e os métodos de tratamento de dados
- Executar as experiências
- Preparar o relatório de validação.

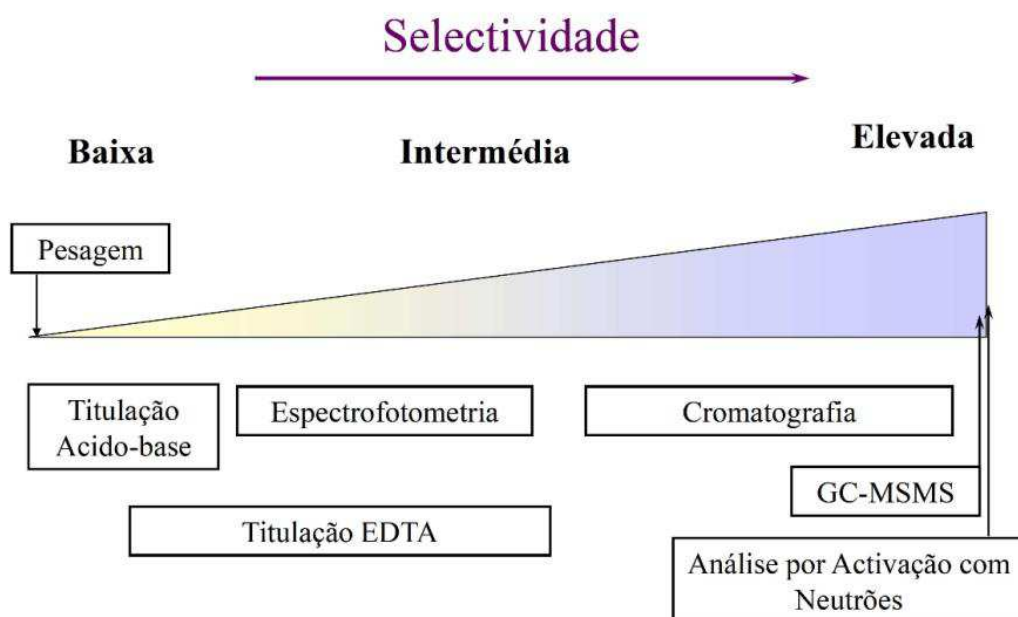
- Conformidade com a legislação
- Manter a qualidade de determinados produtos e controlar a produção
- Tomar decisões regulamentares
- Apoiar o comércio nacional e internacional
- Suportar a investigação

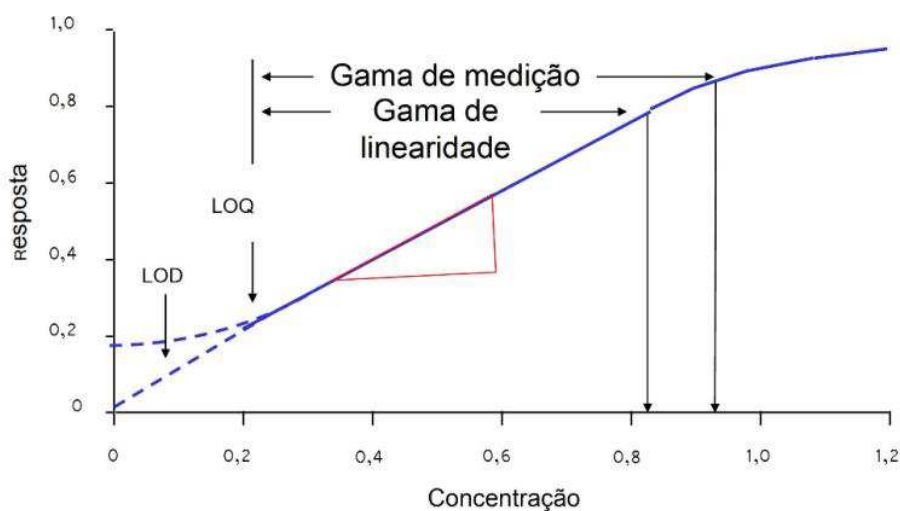
Características de desempenho

O menu de validação

- ☐ Selectividade
- ☐ Linearidade, gama de medição
- ☐ LOD, LOQ
- ☐ Precisão
- ☐ Veracidade
 - ☐ Recuperação
- ☐ Robustez

- Aptidão de um **sistema de medição** usado segundo um **procedimento de medição** especificado, para fornecer **resultados de medição** para uma ou mais **mensurandas** independentes umas das outras ou de qualquer outras **grandezas** no fenómeno, corpo ou substância em exame (VIM 3, 4.13)





Limites de ...
Detecção (LOD)
Quantificação (LOQ)

“Branco”

- Instrumental
- Do tratamento da amostra
(ex. contaminação na digestão, purificação, etc)

Equação da calibração:

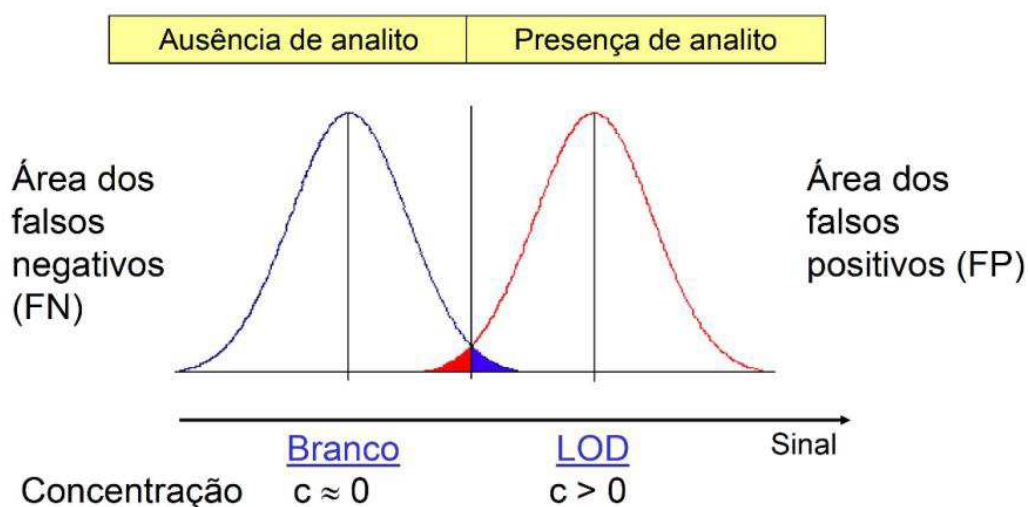
(Sinal) $y = b_0 + b_1 \times c$

$$Y_{LOD} = Y_{bl} + 3s_{bl} \rightarrow c(LOD) = (y_{LOD} - b_0) / b_1$$

$$Y_{LOQ} = Y_{bl} + 10s_{bl} \rightarrow c(LOQ) = (y_{LOQ} - b_0) / b_1$$

Y_{bl} = sinal do ‘branco’ ;

s_{bl} = Desv pad do ‘branco’ em sinal



- Aproximação entre um **valor medido** e um valor verdadeiro de uma **mensuranda** (VIM 3, 2.13)
- Tem duas componentes, precisão e veracidade
- Fornece informações quer sobre erros sistemáticos quer aleatórios
- A expressão comum da exactidão é a incerteza de medição

- Aproximação entre **indicações** ou **valores medidos** obtidos por **medições** repetidas no mesmo objecto ou objectos semelhantes em condições especificadas. (VIM 3, 2.15)
- Fornece informações sobre erros aleatórios e é normalmente expressa em termos do desvio padrão de resultados de replicados.
- Avaliadas em três níveis:
 - Repetibilidade (dentro de laboratório)
 - Precisão intermédia
 - Reprodutibilidade (entre laboratórios)

- Aproximação entre a média de um número infinito de **valores medidos** repetidos e um **valor de referência**. (VIM 3, 2.14)
- Fornece informações sobre erros sistemáticos, e expressos em termos de *bias*.
- Estimativa da veracidade usando:
 - CRM
 - RM
 - Método de referencia
 - Amostras fortificadas
 - Resultados dos PT's

Medida da veracidade de um procedimento (de medição)

$$R = \frac{\text{Valor}_{\text{observado}}}{\text{Valor}_{\text{referência}}} \quad (\text{IUPAC 1999})$$

Valor de referência a partir de:

- CRM

$$R = \frac{C_{\text{observada}}}{C_{\text{CRM}}}$$

- Fortificação com substância pura $R = \frac{C_{\text{observada}} - C_{\text{matriz}}}{C_{\text{fortificada}}}$

Quanto mais perto de 1 for R, mais pequeno o desvio (*bias*) do procedimento

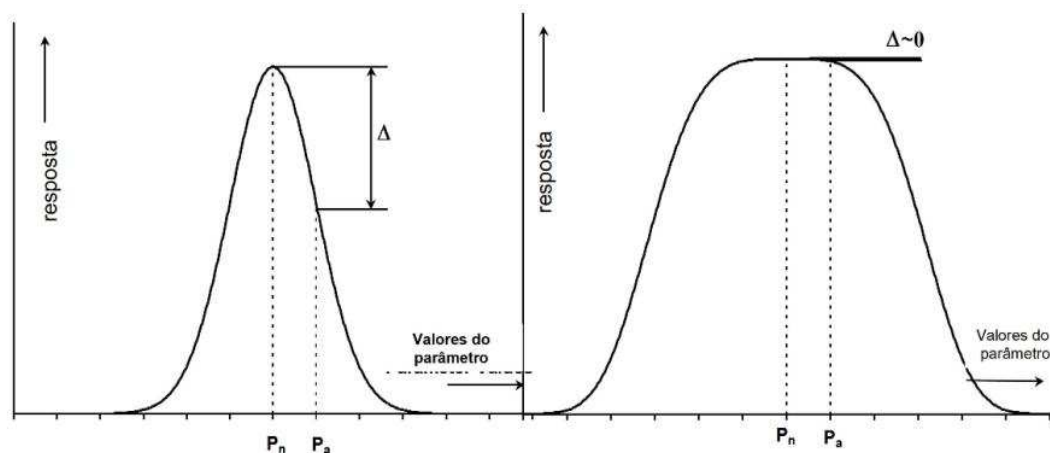
A **robustez** (*ruggedness*) do procedimento de medida é a resistência à alteração no resultado obtido com um método de ensaio quando se introduzem pequenos desvios às condições experimentais descritas no procedimento.

(IUPAC, 2002)

Os limites para os parâmetros experimentais devem ser descritos no protocolo do método, e esses desvios admissíveis, separadamente ou em qualquer combinação, não devem produzir nenhuma mudança significativa nos resultados obtidos..

Parâmetro Não-Robusto

Parâmetro Robusto



Podem ser especificados em:

- Orientações dentro de um determinado sector
- Métodos normalizados
- Requisitos regulamentares
- Conformidade com especificações
- Requisitos do cliente

- Antes da realização das experiências de validação devem ser tomados em consideração os seguintes aspectos:
 - Considerar os requisitos do procedimento de medição
 - Âmbito dos ensaios
 - Selecção e utilização de CRM
 - Equipamento
 - Utilização da estatística
 - Pessoal para executar ensaios e avaliar os resultados obtidos

- Os ensaios de validação devem ser sempre realizados sob as mesmas condições de aplicação do procedimento
 - Relativamente ao analito, matriz, gama de concentração, equipamentos, laboratório, pessoal
- As experiências de validação são sempre um equilíbrio entre custo, risco e as possibilidades técnicas

Relatório de validação

- Especificação do método/procedimento
- Validação de resultados (comparação dos critérios de desempenho e resultados obtidos)
- Declaração de adequabilidade ao uso pretendido

Especificações do procedimento

Procedimento:

Determinação do teor de cádmio utilizando (GF-AAS), após digestão por micro-ondas

Mensuranda:

Fracção mássica de Cd em produtos alimentares após digestão por micro-ondas

Matriz:

Amostras alimentares

Origem do Método:

Desenvolvido internamente

Utilização pretendida:

Triagem de amostras de alimentos

Calibração:

Soluções padrão/calibração rastreáveis a padrões internacionais com incertezas declaradas

O menu de validação

- ☐ linearidade
- ☐ gama de medição
- ☐ LOD
- ☐ LOQ
- ☐ recuperação
- ☐ repetibilidade
- ☐ Precisão intermédia

$$r^2 = \geq 0,995$$

$$1 - 5 \text{ ng g}^{-1}$$

$$0,5 \text{ ng g}^{-1}$$

$$1,0 \text{ ng g}^{-1}$$

$$(100 \pm 10) \%$$

$$s_r = \leq 10 \% \text{ at } 1 \text{ ng g}^{-1}$$

$$s_{Rw} = \leq 20 \% \text{ at } 1 \text{ ng g}^{-1}$$

O menu de validação

- ☐ linearidade
- ☐ gama de medição
- ☐ LOD
- ☐ LOQ
- ☐ recuperação
- ☐ repetibilidade
- ☐ Precisão intermédia

$$r^2 = 0,999$$

$$1 - 10 \text{ ng g}^{-1}$$

$$0,5 \text{ ng g}^{-1}$$

$$1,0 \text{ ng g}^{-1}$$

$$(95 \pm 2) \%$$

$$s_r = 5 \% \text{ at } 1 \text{ ng g}^{-1}$$

$$s_{Rw} = 10 \% \text{ at } 1 \text{ ng g}^{-1}$$

- A validação deve ser completada por uma declaração do laboratório de que o método é adequado para o uso pretendido
- A declaração baseia-se na comparação de critérios de desempenho e dos resultados obtidos
- A interpretação dos dados obtidos deve ser baseada em critérios objectivos principalmente em estatística

- Controlo da qualidade interno
 - brancos, amostras de controlo, teste de recuperação...
- Controlo da qualidade externo
 - participação em PT

*Este procedimento adequa-se ao objectivo proposto?
A validação vai provar isso!*

- Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis (IUPAC Technical Report, 2002)
- The Fitness for purpose of Analytical Methods, Eurachem Guide, 1998
- Use of The Terms "Recovery" and "Apparent Recovery" in Analytical Procedures (IUPAC Recommendations 2002)
- Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities (IUPAC Recommendations 1995)
- Guidelines for the validation and verification of chemical test methods, NATA, Technical Note 17 – April 2009
- In-House Method Validation—A Guide for Chemical Laboratories, LGC, UK, 2003.
- Selectivity in analytical chemistry (IUPAC recommendation 2001)

1) Perguntas ?

2) Avaliação do Módulo

22 Novembro 2012
© European Communities, 2003- 2009

Validation 3

Slide 37

Copyright notice
© European Communities, 2003-2009

A reprodução ou tradução de qualquer parte deste trabalho sem autorização das Comunidades Europeias é ilegal. A reprodução ou uso de qualquer parte deste trabalho está sujeita a autorização prévia. Os pedidos de autorização ou informações adicionais devem ser dirigidos a JRC-IRMM-TRAINMIC@ec.europa.eu.

22 Novembro 2012
© European Communities, 2003- 2009

Validation 3

Slide 38

3.4 Uncertainty of measurement: Principles and approaches to evaluation in Portuguese



Princípios da Incerteza da Medição

© European Union, 2010



Objectivo

Para familiarizar os formandos com o conceito de incerteza da medição, incluindo o seu significado, relevância, impacto e princípios de avaliação.



© European Union, 2010

Princípios da Incerteza -4.03

Slide 2



Incerteza da Medição: Princípios:

- Princípios de avaliação da incerteza da medição (MU);
- Avaliação através da Abordagem da Modelação;

Incerteza da Medição: Abordagens de Avaliação:

- Abordagem da Modelação [Revisão]
- Abordagem Empírica baseada em dados de ensaios interlaboratoriais;
- Abordagem Empírica baseada em dados INTRA laboratoriais.

- 1. Introdução**
- 2. Princípios**
- 3. Exemplo**
- 4. Destaques**

1. Introdução

Sumário

1. Introdução

- 1.1. O significado do conceito de MU
- 1.2. Porque precisamos do conceito de MU?
- 1.3. Relevância do conceito de MU
- 1.4. Quando é que a MU deve ser avaliada?

Determinação da fracção de massa de fibra em trigo :

A fracção de massa de fibra estimada (13,8 %) numa amostra de trigo não corresponde exactamente ao valor verdadeiro” (12,3%) devido à combinação de diferentes componentes:



12 November 2010
© European Union, 2010

Uncertainty_Principle-4.03

Slide 7

Determinação da fracção de massa de fibra em trigo :

(...) os componentes quantificados podem ser combinados na incerteza da medição que estima a amplitude de valores que podem incluir o “valor verdadeiro” com uma probabilidade conhecida.

Resultado da Medição:
(13,8 ± 1,6) %(m/m)
Nível de Confiança=95%



© European Union, 2010

Princípios da Incerteza -4.03

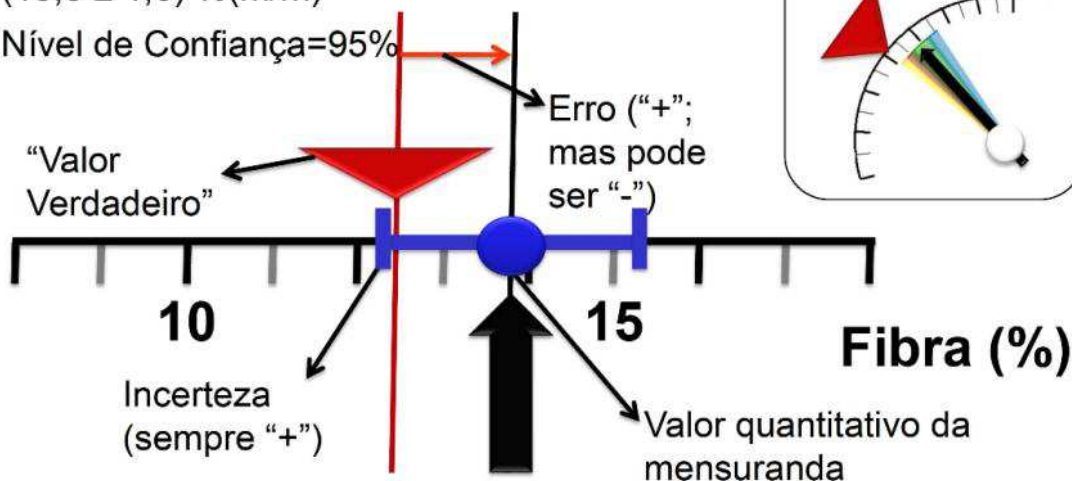
Slide 8

Determinação da fracção de massa de fibra em trigo :

Resultado da Medição:

$(13,8 \pm 1,6) \text{ (m/m)}$

Nível de Confiança=95%



© European Union, 2010

Princípios da Incerteza -4.03

Slide 9

Incerteza da Medição (VIM3; Ponto 2.26):

Parâmetro não negativo que caracteriza a dispersão dos valores da grandeza que são atribuídos à mensuranda a partir da informação usada.

Mensuranda (VIM3; Entry 2.3):

Grandeza que se pretende medir.



VIM3: JCGM 200:2008; International vocabulary of metrology — Basic and general concepts and associated terms (VIM) (2008): www.bipm.org.

© European Union, 2010

Princípios da Incerteza -4.03

Slide 10

(...) **Mensuranda (VIM3; Ponto 2.3):**

Grandeza que se pretende medir.

**Definir a mensuranda
não é trivial!**



Definir a) o item analisado

b) o parâmetro estudado.

Exemplo A:

Mensuranda: Fracção mássica do pesticida folpete (...)



a.1) 2 t de tangerinas ou

a.2) 200 g de amostra de tangerina

(...) **Mensuranda (VIM3; Ponto 2.3):**

Grandeza que se pretende medir.

**Definir a mensuranda
não é trivial!**



Definir a) o item analisado

b) o parâmetro estudado.

Exemplo B:

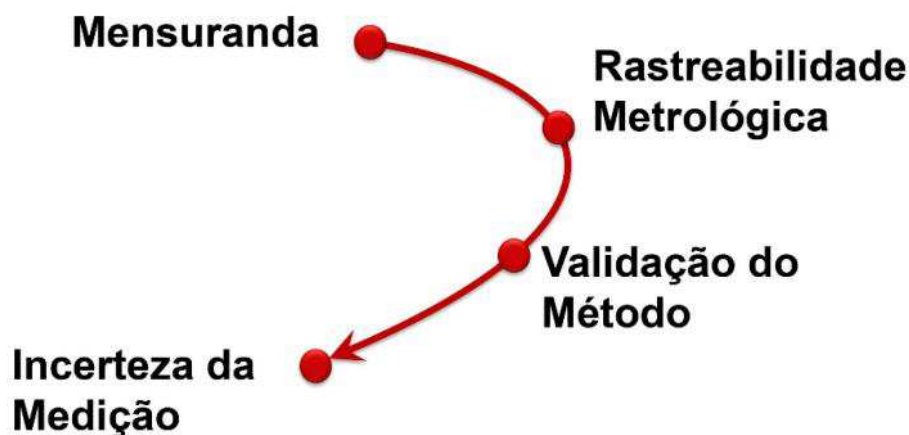
Mensuranda: Fracção mássica (....)



b.1) chumbo total numa amostra de resíduo industrial.

b.2) chumbo solúvel em água de acordo com a norma DIN 38414 numa amostra de resíduo industrial.

A relação crono(lógica) entre conceitos (...)



1.2. Porque precisamos do conceito de MU?

- **É uma parte intrínseca do resultado da medição:**
(Valor da quantidade medida \pm Incerteza da medição) unidades (...);
- **Permite uma interpretação objectiva do resultado da medição :**
(Ex.: avaliação da conformidade da amostra com a legislação);
- **Permite verificar a adequação do desempenho da medição considerando o uso a que se destina:** MU deve ser menor do que a MU alvo (VIM3; Ponto 2.34);
- **Pode indicar a forma de otimizar o procedimento em termos de custos e desempenho** (em particular a abordagem da modelação).

1.3. Relevância do conceito de MU

- **Norma ISO/IEC 17025:2005 (Requisitos gerais de competência para laboratórios de ensaio e calibração)**

Esta norma internacional para acreditação de laboratórios de ensaio define que os laboratórios competentes devem avaliar as suas incertezas de medição (...);

- **Legislação da UE para controlo oficial:** Alguma legislação da UE declara que o controlo oficial deve ser realizado em laboratórios acreditados (Ex. Artigo 12; Regulamento (EC) No 882/2004);

- **Legislação da UE relativa a contaminantes em alimentos :** Alguma legislação da UE declara que a conformidade dos alimentos relativamente a limites de contaminação deve ser avaliada considerando a estimativa da MU (Ex. Regulamento (EC) No 401/2006).

1.4. Quando é que a MU deve ser avaliada?

- Quando um procedimento analítico novo é introduzido;
- Quando o âmbito de um método analítico é alargado (ex. O âmbito do método é alargado a amostras com matrizes mais complexas);
- Quando alterações relevantes são introduzidas no procedimento analítico (ex. Equipamento novo, analistas com diferente experiência, introdução ou eliminação de novos passos analíticos, etc.);
- Quando são observadas variações nas características de desempenho do método analítico (ex. Aumento ou diminuição da precisão observada em cartas de controlo).

2. Princípios

2. Princípios

- 2.1. O ISO GUM (Guia para a expressão da incerteza da medição)
- 2.2. Guias da Eurachem/CITAC, Nordtest e Eurolab
- 2.3. Etapas da avaliação da MU
- 2.4. Como devem ser apresentados os resultados
- 2.5. Como devem ser comparados os resultados
- 2.6. Abordagens alternativas para a avaliação da MU

2.1. O ISO GUM

O “Guia para a expressão da incerteza da medição” ISO apresenta os princípios aceites internacionalmente para avaliação da MU

(...) O esforço na avaliação não deve ser desproporcionado:

“...A avaliação da incerteza não é uma tarefa de rotina nem puramente matemática; depende do conhecimento detalhado da natureza da mensuranda e do procedimento da medição...” [GUM § 3.4.8].

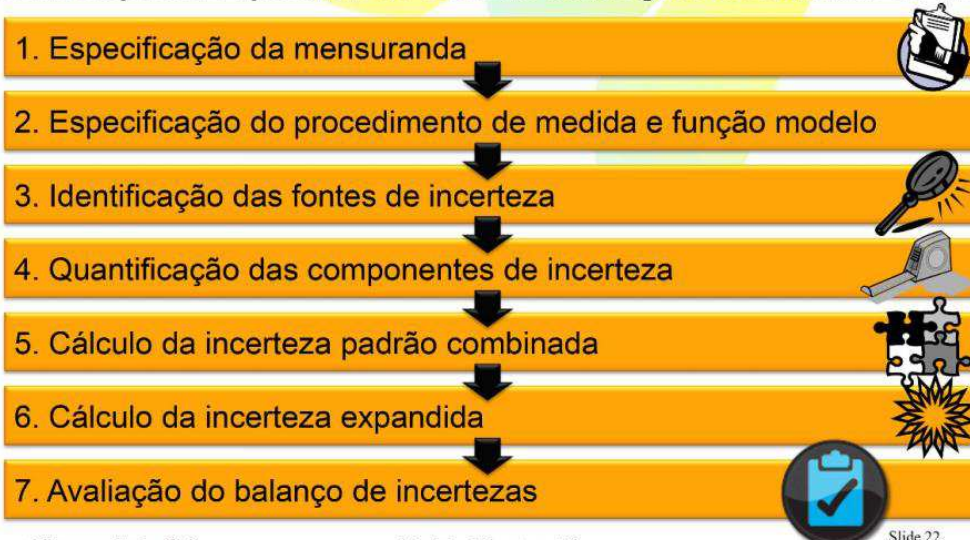
GUM: JCGM 100:2008; Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement (2008): www.bipm.org.

A aplicação de princípios gerais do GUM em medições químicas é descrita nestes guias:

- EURACHEM / CITAC Guide CG 4; Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement; 2nd Ed (2000): www.eurachem.org;
- Nordtest TR537; Handbook for Calculation of Measurement Uncertainty in Environmental Laboratories (2004): www.nordicinnovation.net;
- Technical Report No. 1/2007; Measurement uncertainty revisited: Alternative approaches to uncertainty evaluation (2007): www.eurolab.org.



Estas etapas são aplicáveis as todas as abordagens de avaliação da MU:



1. Especificação da mensuranda



Diferenças na definição da mensuranda são frequentemente responsáveis por resultados da medição incompatíveis.



2. Especificação do procedimento de medida e função modelo

O procedimento da medição é seleccionado considerando a mensuranda definida e outros critérios (Ex. MU alvo e custos).

Em muitas ocasiões, a função modelo $[Y=f(x_a, x_b, x_c, x_d)]$; onde Y é a quantidade de saída e x_a, x_b, x_c e x_d são as quantidades de entrada das variáveis a, b, c e d respectivamente], estabelecido juntamente com o procedimento da medição, é actualizado após a etapa seguinte (Identificação de fontes de incerteza).

Função modelo:
 $Y=f(x_a, x_b, x_c, x_d)$

3. Identificação das fontes de incerteza

As fontes de incerteza identificadas devem reflectir todos os efeitos que afectam o resultado da medição.



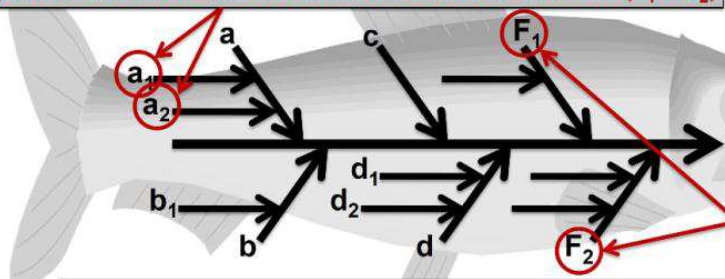
OOPS!

O impacto de possíveis erros grosseiros não é considerado visto que a sua ocorrência e impacto é imprevisível.

3. Identificação das fontes de incerteza

Diagramas de causa/efeito podem ser usados para evitar a duplicação da contagens ou esquecimento de efeitos relevantes ou correlações entre variáveis.

Variável de entrada "a" representa fontes de incerteza que podem ser divididas em duas variáveis de entrada (a_1 e a_2)



F_1 e F_2 representam duas variáveis de influência, não incluídas na função modelo original, e reflectem efeitos relevantes (...)

Função modelo actualizada: $Y=f(x_{a_1}, x_{a_2}, x_{b_1}, x_{d_1}, x_{d_2}, x_c, x_{F_1}, x_{F_2})$

4. Quantificação das componentes de incerteza



A quantificação de componentes de incerteza é dividida em:

Avaliações Tipo A [VIM3]: “avaliação de uma componente da incerteza de medição através de análise estatística dos valores medidos obtidos em condições de medição especificadas”

Neste caso, a componente de incerteza é quantificada em condições ideais desde que esteja disponível toda a informação necessária para uma estimativa adequada desse efeito na incerteza da medição (...)

4. Quantificação das componentes de incerteza



A quantificação de componentes de incerteza é dividida em:

Avaliações Tipo B [VIM3]: “avaliação de uma componente da incerteza de medição por outro processo que não a avaliação de tipo A”.

Estas avaliações são efectuadas quando não está disponível toda a informação objectiva necessária para estimar a dimensão de uma fonte de incerteza.

O GUM propõem soluções harmonizadas e pragmáticas para ultrapassar estas limitações.

4. Quantificação das componentes de incerteza

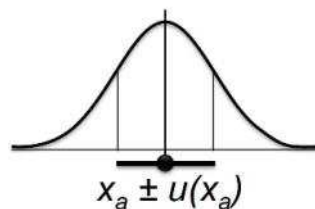


(...)

As componentes de incerteza são quantificadas como “incertezas padrão” (notação u).

Considerando a variável “ a ”, $u(x_a)$ define o intervalo $[x_a \pm u(x_a)]$ que deve incluir o “valor verdadeiro” da variável com um nível de confiança de 68 %.

Para combinar as componentes de incerteza é necessário quantificá-las (lei da propagação das incertezas)

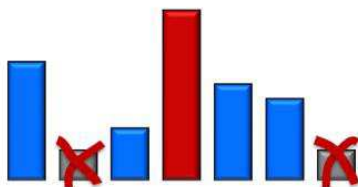


4. Quantificação das componentes de incerteza



(...)

Usualmente, componentes de incerteza menores do que 1/5 da maior componente incerteza, se existirem em pequeno número, não precisam de ser quantificadas.



5. Cálculo da incerteza padrão combinada



Várias abordagens podem ser seguidas para combinar as componentes de incerteza:

- Lei da propagação de incertezas;
- Métodos numéricos:
 - Método de Kragten (facilmente implementado numa folha de cálculo)¹;
 - Método de Monte Carlo (é necessário *software* dedicado)².

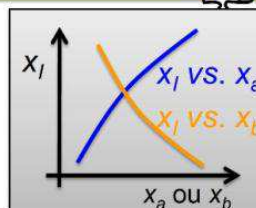
1. EURACHEM / CITAC Guide CG 4; Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement; 2nd Ed (2000); Appendix E.2: www.eurachem.org.
2. JCGM 101:2008; Evaluation of measurement data — Supplement 1 to the “Guide to the expression of uncertainty in measurement” — Propagation of distributions using a Monte Carlo method; 1st Ed. (2008): www.bipm.org.

5. Cálculo da incerteza padrão combinada



5.1. Lei propagação de incertezas:

Quando as componentes de incerteza são independentes considerando todas as grandezas de entrada e influência relevantes:



Exemplo A:

Variáveis “a” e “b” estão **correlacionadas** considerando a variável “I”.

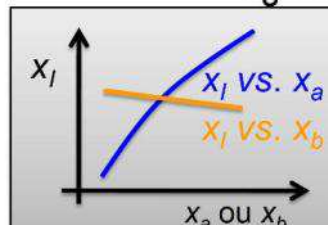


5. Cálculo da incerteza padrão combinada



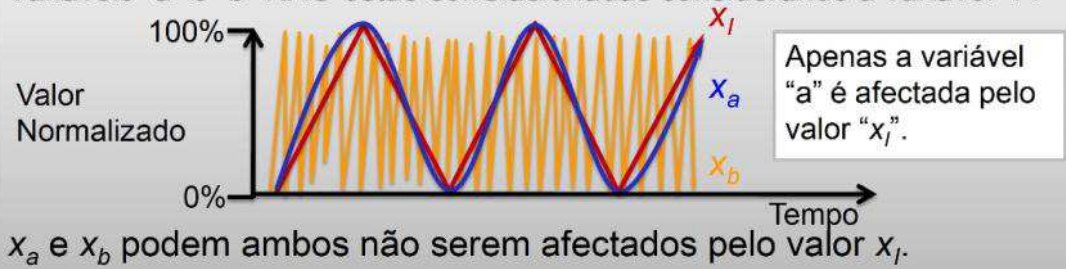
5.1. Lei propagação das incertezas:

Quando as componentes de incerteza são independentes considerando todas as grandezas de entrada e influência relevantes:



Exemplo B:

Variáveis “a” e “b” NÃO estão correlacionadas considerando a variável “I”.



5. Cálculo da incerteza padrão combinada



5.1. Lei propagação das incertezas:

Quando as componentes de incerteza são independentes considerando todas as grandezas de entrada e influência relevantes : $[Y=f(x_a, x_b, x_c, x_d)]$:

$$u_c(Y) = \sqrt{\left(\frac{\partial Y}{\partial x_a}\right)^2 u_{c,a}^2 + \left(\frac{\partial Y}{\partial x_b}\right)^2 u_{c,b}^2 + \left(\frac{\partial Y}{\partial x_c}\right)^2 u_{c,c}^2 + \left(\frac{\partial Y}{\partial x_d}\right)^2 u_{c,d}^2} =$$

$$= \sqrt{\sum \left(\frac{\partial Y}{\partial x_i}\right)^2 u_{c,i}^2}$$

→ Incerteza Padrão Combinada
(a notação “ $u_c(Y)$ ” é comum)

5. Cálculo da incerteza padrão combinada



5.1. Lei propagação das incertezas (variáveis independentes):

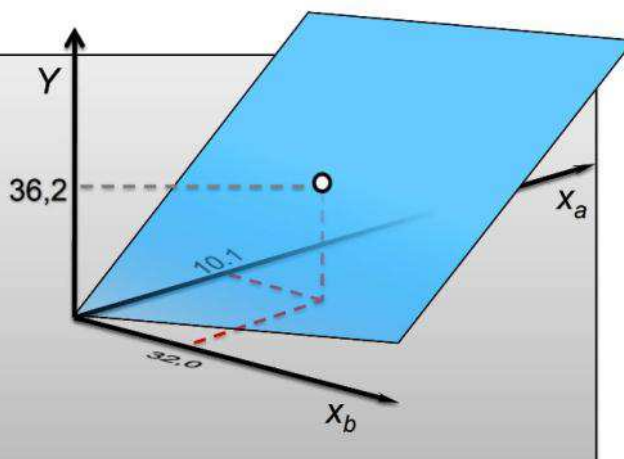
Exemplo A:

$$Y = 2 \cdot x_a + 0,5 \cdot x_b$$

(...)

if $x_a = 10,1$ e $x_b = 32,0$;

$Y = 36,2$ (unidades)



5. Cálculo da incerteza padrão combinada



5.1. Lei propagação das incertezas (variáveis independentes):

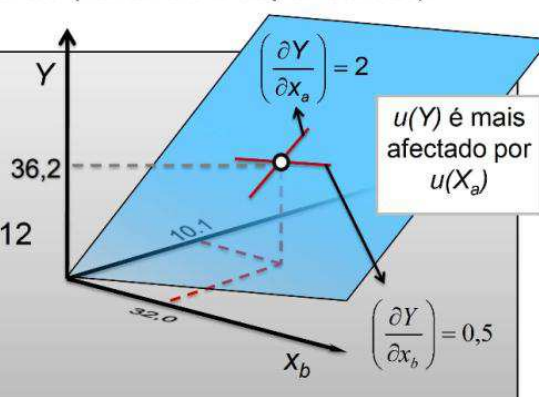
Exemplo A:

$$Y = 2 \cdot x_a + 0,5 \cdot x_b$$

$$u(Y) = \sqrt{(2 \cdot u(x_a))^2 + (0,5 \cdot u(x_b))^2}$$

(...) se $u(x_a) = 0,35$ e $u(x_b) = 0,12$

$$u(Y) = \sqrt{(2 \cdot 0,35)^2 + (0,5 \cdot 0,12)^2} = 0,87$$



5. Cálculo da incerteza padrão combinada



5.1. Lei propagação das incertezas (variáveis independentes):

Exemplo B:

Casos particulares da lei da propagação das incertezas:

Se: $Y = k + k_a \cdot x_a + k_b \cdot x_b + k_c \cdot x_c + k_d \cdot x_d$

(...) onde k, k_a, k_b, k_c e k_d são valores constantes:

$$u(Y) = \sqrt{k_a^2 \cdot u(x_a)^2 + k_b^2 \cdot u(x_b)^2 + k_c^2 \cdot u(x_c)^2 + k_d^2 \cdot u(x_d)^2}$$

5. Cálculo da incerteza padrão combinada



5.1. Lei propagação das incertezas (variáveis independentes):

Exemplo C:

Casos particulares da lei da propagação das incertezas :

Se: $Y = \frac{k \cdot x_a \cdot x_b}{x_c \cdot x_d}$

Incerteza padrão
relativa

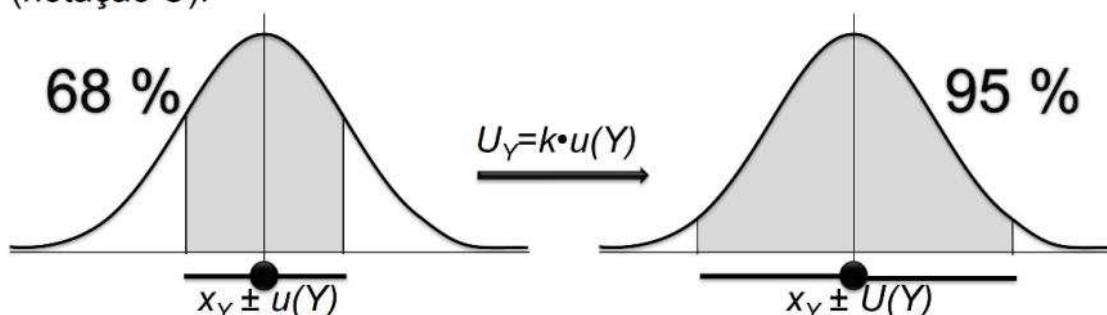
(...) onde k é um valor constante:

$$\frac{u(Y)}{Y} = \sqrt{\left(\frac{u(x_a)}{x_a}\right)^2 + \left(\frac{u(x_b)}{x_b}\right)^2 + \left(\frac{u(x_c)}{x_c}\right)^2 + \left(\frac{u(x_d)}{x_d}\right)^2}$$

6. Cálculo da incerteza expandida



Esta etapa tem como objectivo expandir o nível de confiança associado à “incerteza padrão combinada” $[u(Y)]$ de 68 % para 95 ou 99 %. Esta expansão envolve o uso de um factor multiplicativo (factor de expansão; notação k) para estimar a incerteza expandida (notação U).



© European Union, 2010

Princípios da Incerteza -4.03

Slide 39

6. Cálculo da incerteza expandida



Na maioria dos casos, a quantidade de informação combinada na “incerteza padrão combinada” garante um elevado número de graus de liberdade associados ao resultado estimado.

Nesses casos, a aproximação seguinte pode ser efectuada:

- Nível de confiança aproximadamente 95 %: $U(Y)=2 \cdot u(Y)$ [$k=2$];
- Nível de confiança aproximadamente 99 %: $U(Y)=3 \cdot u(Y)$ [$k=3$].

Exemplo A:

Considerando $u(Y)=0.87$:

A incerteza expandida $[U(Y)]$ é: $2 \cdot 0,87=1,74$ (unidades) para um nível de confiança de aproximadamente 95 %.

© European Union, 2010

Princípios da Incerteza -4.03

Slide 40

7. Avaliação do balanço da incerteza



A análise cuidadosa da magnitude de componentes de incerteza permite detectar erros.



2.4. Como devem ser apresentados os resultados

- A MU dever ser apresentada no máximo com dois algarismos significativos seguindo as regras de arredondamento de números:

Exemplo A1:

Considerando $U(Y) = 1,74$ (unidades), deve ser apresentado **1,7 (unidades)**.

- O valor quantitativo medido deve ser apresentado com o mesmo número de casas decimais apresentados na MU. As unidades, factor de expansão e nível de confiança também deve ser apresentado de forma clara:

Exemplo A2:

Considerando $x_Y = 36,20$ (unidades; por exemplo : mg L^{-1}), deve ser apresentado : **$(36,2 \pm 1,7) \text{ mg L}^{-1}$**

Para um nível de confiança de aproximadamente 95 % considerando um factor de expansão de 2.

Os resultados de diferentes medições e/ou amostras devem ser comparados considerando a incerteza associada às suas diferenças (u_d) e definindo o zero como valor alvo.



Exemplo A1:

A concentração do pesticida procimidone foi determinada na mesma amostra de vinho, em dois laboratórios. Os resultados seguintes foram apresentados por ambos os laboratórios:

Lab.1: $26,9 \pm 2,7 \mu\text{g L}^{-1}$ ($k=2$; nível de confiança de 95 %);

Lab.2: $30,7 \pm 4,9 \mu\text{g L}^{-1}$ ($k=3$; nível de confiança de 99 %).

Exemplo A1:

(...) a incerteza padrão dos resultados de ambas as medições é:

Lab.1: $u_{Lab.1} = 2,7/2 = 1,35 \mu\text{g L}^{-1}$ ($k=2$; nível de confiança de 95 %);

Lab.2: $u_{Lab.2} = 4,9/3 = 1,63 \mu\text{g L}^{-1}$ ($k=3$; nível de confiança de 99 %).

(...) a incerteza padrão, u_d , associada à diferença, d , ($d = 26,9 - 30,7 = -3,8 \mu\text{g L}^{-1}$) entre ambos os resultados é:

$$u_d = \sqrt{u_{Lab.1}^2 + u_{Lab.2}^2} = \sqrt{1,35^2 + 1,63^2} = 2,12 \mu\text{g L}^{-1}$$

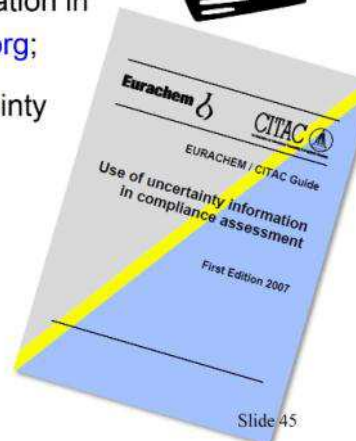
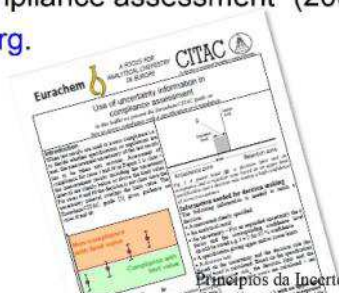
Tendo em conta que a respectiva incerteza expandida (U_d) para um nível de confiança de aproximadamente 95 % [$U_d = 4,24 \mu\text{g L}^{-1}$ ($2 \cdot 2,12 = 4,24$)] é maior do que $|d| = 3,8$, pode-se concluir que: ?

(...) os resultados da medição são compatíveis (VIM3; Ponto 2.47) (i.e. Metrologicamente equivalentes).



Para a avaliação da conformidade de um resultado com o limite de uma referência, veja as referências seguintes:

- EURACHEM / CITAC Guide; Use of uncertainty information in compliance assessment; 1st Ed (2007): www.eurachem.org;
- EURACHEM/CITAC; Information leaflet "Use of uncertainty information in compliance assessment" (2009): www.eurachem.org.



© European Union, 2010

Princípios da Incerteza -4.03

Slide 45

2.6. Abordagens alternativas para a avaliação da MU

Várias abordagens para a avaliação da MU estão disponíveis. Estas abordagens distinguem-se pela informação usada e estratégia de avaliação e cálculos envolvidos.

As três abordagens mais populares são:

Abordagem da Modelação :

Quantificação e combinação de todas as componentes individuais responsáveis pela incerteza da medição.

Abordagem da validação interna:

Combina parâmetros globais de desempenho obtidos durante a validação interna do método com outras (na maioria das vezes incertezas desprezáveis) componentes de incerteza.

Abordagem da validação Interlaboratorial:

Combina dados de ensaios interlaborat. com outras (na maioria das vezes incertezas desprezáveis) componentes de incerteza.

© European Union, 2010

Princípios da Incerteza -4.03

Slide 46

Várias abordagens para a avaliação da MU estão disponíveis. Estas abordagens distinguem-se pela informação usada e estratégia de avaliação e cálculos envolvidos.

As três abordagens mais populares são:



3. Exemplo

3. Exemplo

- 3.1. Descrição do problema (Determinação de nitratos em água de consumo)
- 3.2. Rastreabilidade metrológica
- 3.3. Validação do procedimento de medição
- 3.4. Avaliação da MU (Abordagem da Modelação)
- 3.5. Conclusão

3.1. Descrição do problema

•Determinação de nitratos em amostras de água superficial por cromatografia iónica:

- Definição da rastreabilidade metrológica;
- Breve descrição da validação do método analítico;
- Avaliação da incerteza da medição (Abordagem da modelação).



Mensuranda: Fracção mássica de nitrato numa amostra específica de água superficial (ex. Fracção mássica de nitrato na amostra de água com o número de referencia '10/1524').

Os resultados da medição devem ser rastreáveis à fracção mássica de nitratos no Material de Referência Certificado BCR-479 (simula água doce).



© European Union, 2010



Slide 51

3.3. Validação do procedimento de medição

A validação do procedimento de medição envolve as seguintes etapas:

- Avaliação do Limite de Quantificação;
- Avaliação da linearidade da resposta instrumental;
- Ensaios de repetibilidade;
- Ensaios de precisão intermédia;
- Ensaios de Veracidade : [Análise de replicados do Material de Referência Certificado BCR-479 em condições de precisão intermédia.](#)

3.4.1. Especificação da mensuranda



Mensuranda: Fracção mássica de nitrato numa amostra específica de água doce.

3.4.2. Especificação do Procedimento de Medição e Função modelo

Procedimento de medição: Determinação directa de nitratos, numa alíquota de amostra, por cromatografia iónica após uma calibração multi-pontos com padrões de calibração preparados com água pura e com uma fracção mássica conhecida. O resultado de medição inicialmente estimado é corrigido em função da recuperação de analito observada na análise do CRM BCR-479.

3.4.1. Especificação da mensuranda



Mensuranda: Fracção mássica de nitrato numa amostra específica de água doce.

3.4.2. Especificação do Procedimento de Medição e Função Modelo

Exemplo de Aplicação:

$$w = \frac{w_{init}}{\bar{R}} = \frac{w_{init} \cdot C_{CRM}}{\bar{C}_{obs}}$$

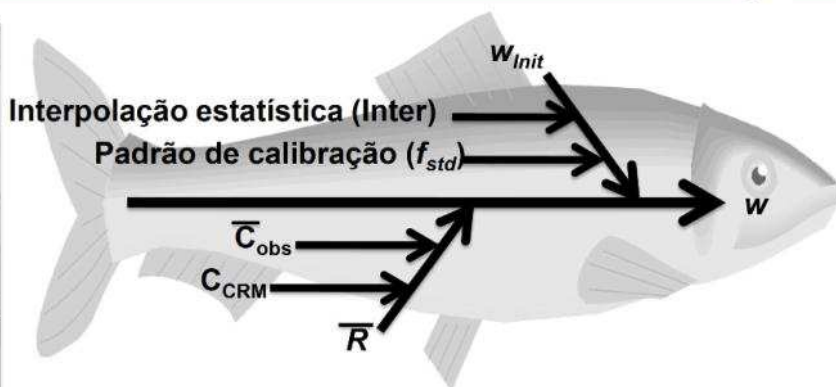
w : fracção mássica = 2,348 mg kg⁻¹;
 w_{init} : fracção mássica estimada inicialmente (2,38 mg kg⁻¹);
 \bar{R} : recuperação média do analito (1,014);
 C_{CRM} : fracção mássica certificada (BCR-479)(13,3 mg kg⁻¹);
 \bar{C}_{obs} : fracção mássica média estimada para o CRM.
 (13,48 mg kg⁻¹).

3.4.3. Identificação das fontes de incerteza



**Função modelo
Atualizado:**

$$W = \frac{w_{init} \cdot f_{std}}{\bar{R}} = \frac{w_{init} \cdot C_{CRM} \cdot f_{std}}{\bar{C}_{obs}}$$



Um factor unitário adicional ($f_{std} = 1$) deve ser considerado para permitir a inclusão da incerteza dos padrões de calibração.

3.4.4. Quantificar componentes de incerteza



i) f_{std} A incerteza padrão relativa ($u_{f_{std}}/f_{std}$) associada ao factor f_{std} é estimada por excesso, de forma pragmática, pela incerteza padrão relativa ($u_{C_{std}}/C_{std}$) associada à concentração do padrão de calibração de menor concentração (maior incerteza padrão relativa):

$$\frac{u_{f_{std}}}{f_{std}} = \frac{u_{C_{std}}}{C_{std}} = 0,00841$$

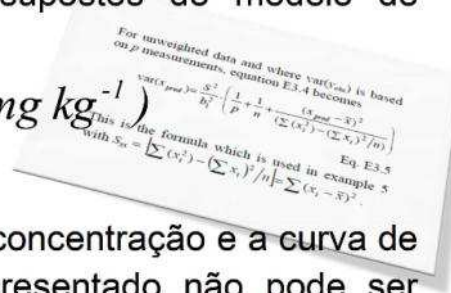
O cálculo foi efectuado tal como apresentado no 'Exemplo A.1' do guia da Eurachem/CITAC CG4 (www.eurachem.org).

3.4.4. Quantificar componentes de incerteza



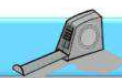
ii) **Inter** A incerteza padrão de interpolação (u_{inter}) foi estimada usando a Equação 3.5 do Apêndice E.3 do guia da Eurachem/CITAC CG4 (www.eurachem.org). Esta equação foi aplicada após a verificação dos pressupostos do modelo de regressão.

$$u_{inter} = 0,1743 \text{ mg kg}^{-1} \text{ (for } 2,38 \text{ mg kg}^{-1} \text{)}$$



Tendo em conta que a u_{inter} varia com a concentração e a curva de calibração diária, o valor de u_{inter} apresentado não pode ser extrapolado para outra curva de calibração e/ou concentrações.

3.4.4. Quantificar componentes de incerteza



iii) **R** A incerteza padrão associada à estimativa da recuperação, \bar{R} , resulta da combinação da incerteza associada à \bar{C}_{obs} e C_{CRM} .

Exemplo de Aplicação:

$$u_{\bar{R}} = \bar{R} \cdot \sqrt{\left(\frac{s_{C_{obs}}}{\bar{C}_{obs} \cdot \sqrt{m}}\right)^2 + \left(\frac{U_{C_{CRM}}/k}{C_{CRM}}\right)^2} = \left(\frac{13,48}{13,3}\right) \cdot \sqrt{\left(\frac{0,8937}{13,48 \cdot \sqrt{12}}\right)^2 + \left(\frac{0,3/2}{13,3}\right)^2} = 0,02252$$

(...)

u_i : incerteza padrão associada à variável i ;

U_i : incerteza expandida associada à variável i ;

$s_{C_{obs}}$: desvio padrão de 'm' replicados de análise usados para estimar \bar{C}_{obs} ;

k : factor de expansão associado à $U_{C_{CRM}}$

3.4.5. Cálculo da incerteza padrão combinada



Tendo em conta que a função modelo envolve multiplicações e divisões das grandezas de entrada

Exemplo de Aplicação:

$$u_w = w \cdot \sqrt{\left(\frac{u_R}{R}\right)^2 + \left(\frac{u_{inter}}{W_{Init}}\right)^2 + \left(\frac{u_{f_{std}}}{f_{std}}\right)^2} =$$

$$= 2,348 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,02252}{1,0135}\right)^2 + \left(\frac{0,1743}{2,38}\right)^2 + \left(\frac{0,00841}{1}\right)^2} =$$

$$= 0,1808 \text{ mg kg}^{-1}$$

u_i : incerteza padrão associada à variável i .

3.4.6. Cálculo da incerteza expandida



A incerteza expandida é estimada considerando um factor de expansão igual a 2 e para um nível de confiança de aproximadamente 95 %:

$$U_w = 2 \cdot u_w = 2 \cdot 0,1808 = 0,3616 \text{ mg kg}^{-1}$$

Os resultados da medição são apresentados como:



$$0,35 \pm 0,36 \text{ mg kg}^{-1} \text{ §}$$

§ Para um nível de confiança de aproximadamente 95 % e considerando um factor de expansão igual a 2.

3.4.7. Avaliação do balanço de incerteza



Tendo em conta que as componentes de incerteza são combinadas como incertezas

padrão relativas:

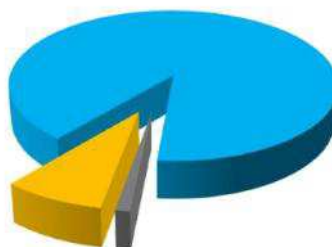
$$\frac{u_w}{w} = \sqrt{\left(\frac{u_{\bar{R}}}{\bar{R}}\right)^2 + \left(\frac{u_{inter}}{W_{init}}\right)^2 + \left(\frac{u_{f_{std}}}{f_{std}}\right)^2}$$

(...), a sua contribuição percentual, p (%), é estimada por:

$$p_{\bar{R}} = \left(\frac{u_{\bar{R}}}{\bar{R}}\right)^2 / \left(\frac{u_w}{w}\right)^2$$

$$p_{inter} = \left(\frac{u_{inter}}{W_{init}}\right)^2 / \left(\frac{u_w}{w}\right)^2$$

$$p_{f_{std}} = \left(\frac{u_{f_{std}}}{f_{std}}\right)^2 / \left(\frac{u_w}{w}\right)^2$$



- $p_{inter} = 90,5\%$
- $p_{\bar{R}} = 8,3\%$
- $p_{f_{std}} = 1,2\%$

3.5. Conclusão

- O valor da MU ($0,36 \text{ mg kg}^{-1}$; $U_w/w = 15,3\%$) é apenas aplicável à fracção mássica (i.e. $2,35 \text{ mg kg}^{-1}$) e curva de calibração estudadas visto que u_{inter} foi estimada em condições de repetibilidade;

- O modelo de MU desenvolvido : $u_w = w \cdot \sqrt{\left(\frac{u_{\bar{R}}}{\bar{R}}\right)^2 + \left(\frac{u_{inter}}{W_{init}}\right)^2 + \left(\frac{u_{f_{std}}}{f_{std}}\right)^2}$

(....) é apenas aplicável a amostras não diluídas, com fracções mássicas dentro da gama da calibração e usando a calibração diária estudada;

- O valor de MU relativa ($U_w/w = 15,3\%$) é adequado para o uso a que se destina desde que seja menor que a MU relativa alvo (i.e. 20%).

4. Destaques

4. Destaques

- A incerteza da medição (MU) não pressupõe dúvidas acerca da validade de uma medição; pelo contrário, o conhecimento da incerteza implica um aumento de confiança na validade do resultado da medição.
- A MU define a tolerância em redor do “valor da quantidade medido” que deverá incluir o “valor verdadeiro” da mensuranda com uma probabilidade conhecida;
- A MU é essencial para a objectividade e transparência na avaliação do significado de um resultado da medição;
- Abordagens diferentes para a avaliação da MU, baseadas nos princípios do GUM, estão disponíveis dependendo da informação usada.

1) Questões ?

2) Avaliação da Apresentação

Copyright notice
© European Union, 2010

A reprodução ou tradução de qualquer parte deste trabalho sem autorização das Comunidades é ilegal. A reprodução ou uso de qualquer parte deste trabalho está sujeita a autorização prévia. Os pedidos de autorização ou informações adicionais devem ser dirigidos a JRC-IRMM-TRAINMIC@ec.europa.eu.

Incerteza de Medição: Abordagens para Avaliação

© European Communities, 2003- 2008

Objectivo

- Apresentar as três abordagens para avaliar a incerteza
- Fornecer orientação na selecção da **abordagem** para diferentes propósitos

- Propósito da estimativa da incerteza
- Diferentes abordagens para avaliar a incerteza
 - Diferentes estimativas da incerteza
- Os princípios do GUM
- **Três das principais abordagens :**
 - **Abordagem da modelação**
 - **Abordagem da validação individual do laboratório**
 - **Abordagem da validação interlaboratorial**
- Algumas notas importantes

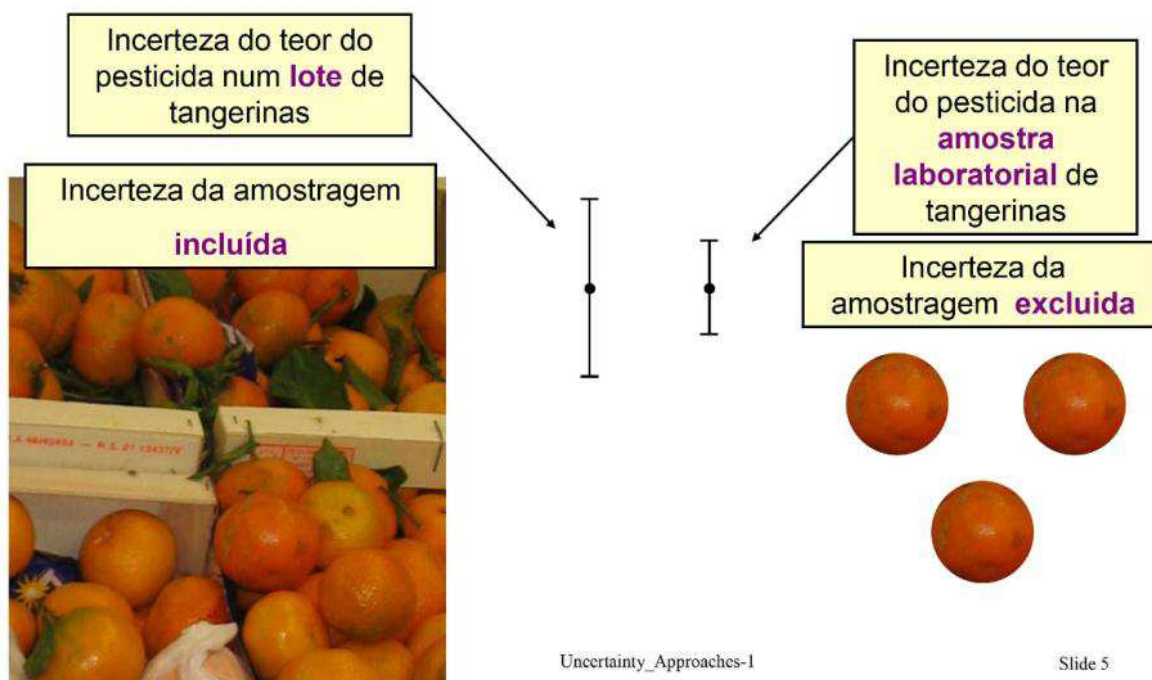
Objectivo da avaliação da incerteza

- Porquê é que nós precisamos da incerteza?

**O objectivo da avaliação da incerteza é estar
capacitado para tomar**

**decisões confiáveis
baseadas nos resultados da medição**

Incerteza: lote total vs amostra laboratorial



Princípios do GUM em diferentes documentos

- Os princípios originalmente publicados:

ISO GUM: Guide to the Expression of Uncertainty in Measurements, ISO 1993 (2nd ed 1995)

- Interpretados para medições químicas em:

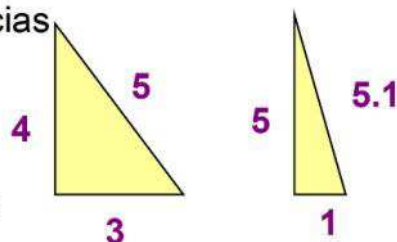
Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, EURACHEM/CITAC Guide, Second Edition (2000)
Disponível em : <http://www.eurachem.org/>

- Os princípios resumidos e apresentação de diferentes abordagens:

Eurolab Technical Report No 1/2007 Measurement Uncertainty Revisited.
Disponível em: <http://www.eurolab.org/>

1. A definição clara de mensuranda
2. Uma especificação compreensiva do procedimento de medição
3. Uma revisão compreensiva dos efeitos que contribuem para o resultado
4. As incertezas provenientes de efeitos aleatórios e sistemáticas são tratadas como tal, i.e. são expressas como incertezas padrão e combinadas como variâncias

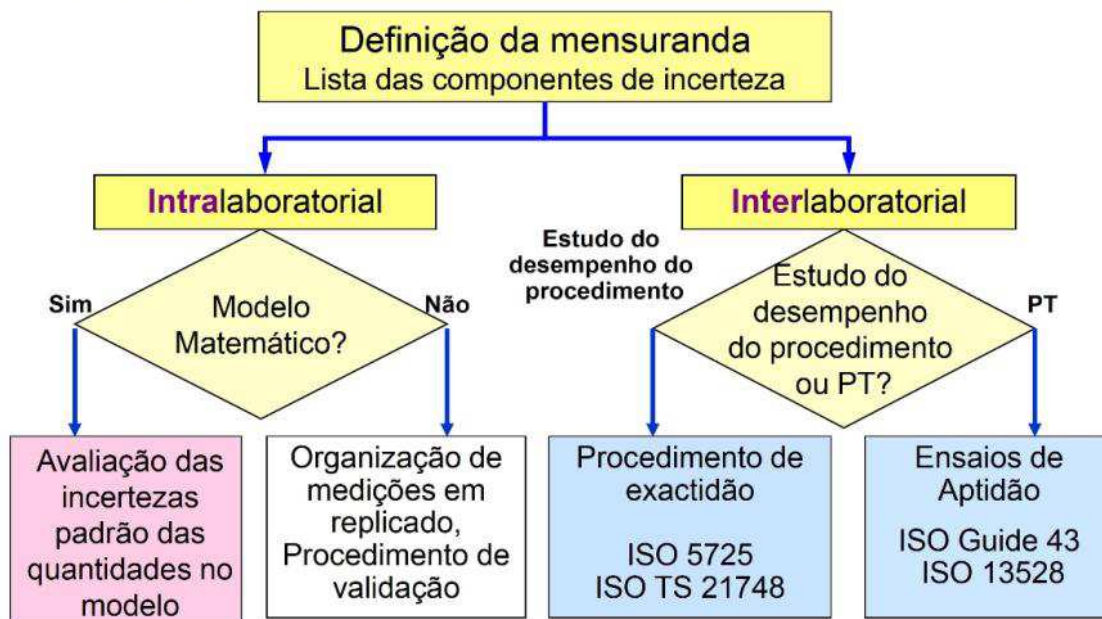
Uma componentes de incerteza é significativa se a sua contribuição é pelo menos um quinto da maior componentes de incerteza



4. A avaliação da incerteza está compreendida se considerar todas as fontes de incerteza relevantes para os resultados

As contribuições da incerteza são:

- Determinadas experimentalmente (avaliação do tipo A, *análise estatística de uma série de observações*) ou
- Obtidas de fontes externas (avaliação do tipo B, *experiências prévias, dados da literatura, informação do fabricante*)
- Dependendo da informação disponível e do propósito da medição, diferentes abordagens podem ser utilizadas para ter todas as fontes de incerteza relevantes em consideração



Novembro 2012
© European Communities, 2003-2009

Uncertainty_Approaches-1

Slide 9

- Modelação
 - Pode ser obtida a incerteza de um **resultado individual** de uma medição
- Validação individual do laboratório
 - Incerteza típica dos resultados obtidos usando um **procedimento no laboratório**
- Validação interlaboratorial
 - Incerteza dos resultados obtidos usando o mesmo **procedimento em diferentes laboratórios**

Estas incertezas referem-se a diferentes situações

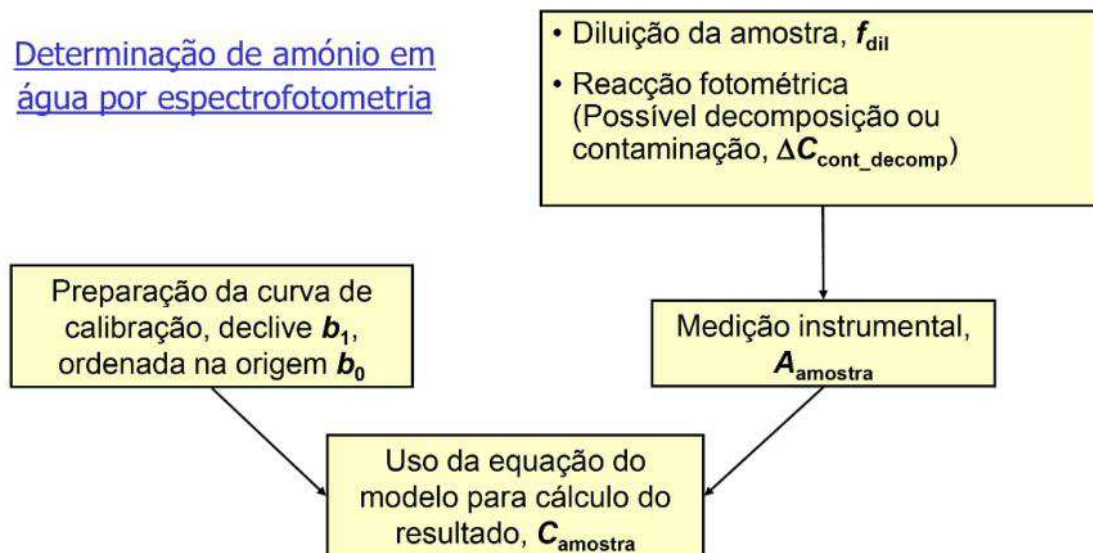
Novembro 2012
© European Communities, 2003-2009

Uncertainty_Approaches-1

Slide 10

Exemplo: Procedimento de medição

Determinação de amónio em água por espectrofotometria



Avaliação da Incerteza do Processo de Medição

- Especifique a mensuranda (quantidade que se pretende que seja medida)
 - Identifique fontes de incerteza
 - Quantifique componentes de incerteza
- } Diferente para abordagens diferentes
- Calcule a incerteza padrão combinada u_c
 - Calcule a incerteza expandida, U

Mensuranda = grandeza que se pretende medir

Exemplo:

Concentração de amónio expresso em mg L^{-1} de N numa amostra de água no laboratório
(Denominada como C_{amostra})

Abordagem da Modelação

- 1* - Defina a mensuranda
- 2 – Descreva o modelo da equação (*para o procedimento de medição*)
- 3* - Identifique (todas as possíveis) fontes de incerteza
- 4 – Obtenha valores para as quantidades de entrada
- 5 – Avalie a incerteza padrão de cada quantidade de entrada

*** Nota – passo geral – igual para todas as abordagens**

- 6 – Calcule o valor da mensuranda (utilize o modelo da equação)
- 7* - Calcule a incerteza padrão combinada do resultado
- 8* - Calcule a incerteza expandida (com o k seleccionado)
- 9* - Examine as contribuições da incerteza

*** Nota – passo geral – igual para todas as abordagens**

O modelo do procedimento de medição é a relação funcional entre as quantidades de entrada e as quantidades de saída (mensuranda)

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_n) \quad [\text{GUM 4.1.1}]$$

O **MODELO** da medição é a equação que utiliza para o calculo do seu resultado (y) !

Você sempre o teve

- Modelo da equação:

$$C_{amostra} = \frac{(A_{amostra} - b_0)}{b_1} \times f_{dil} + \Delta C_{cont_decomp}$$

- $A_{amostra}$ – absorvência da solução corada obtida a partir da amostra
- b_1 e b_0 – declive e ordenada na origem da recta de calibração
- f_{dil} – factor de diluição
- ΔC_{cont_decomp} – contribuição da incerteza devido a possível contaminação ou decomposição

- Amostragem
 - Representatividade da amostra
- Subamostragem e preparação da amostra
 - Heterogeneidade da amostra
 - Separação incompleta entre o analito e amostra
 - Possível decomposição do analito ou complexos fotometricos
 - Possível volatilização do analito
 - Possível adsorção do analito
 - Possível contaminação
- Operações volumétricas

Novembro 2012
© European Communities, 2003-2009

Uncertainty_Approaches-1

Slide 19

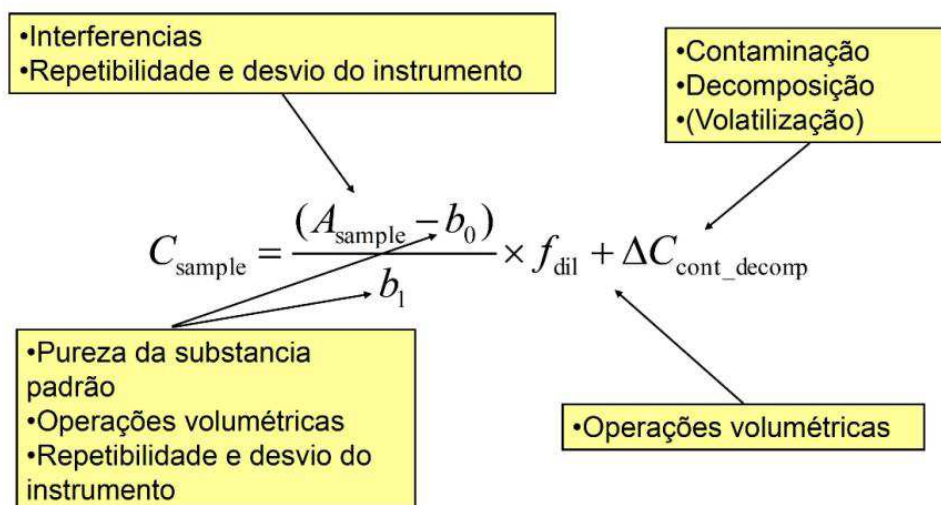
- Calibração
 - Os valores de referência dos padrões/etalons tem incertezas
- Medição
 - Interferências
 - Repetibilidade instrumental
 - Desvio dos parâmetros do instrumento ao longo do tempo

Novembro 2012
© European Communities, 2003-2009

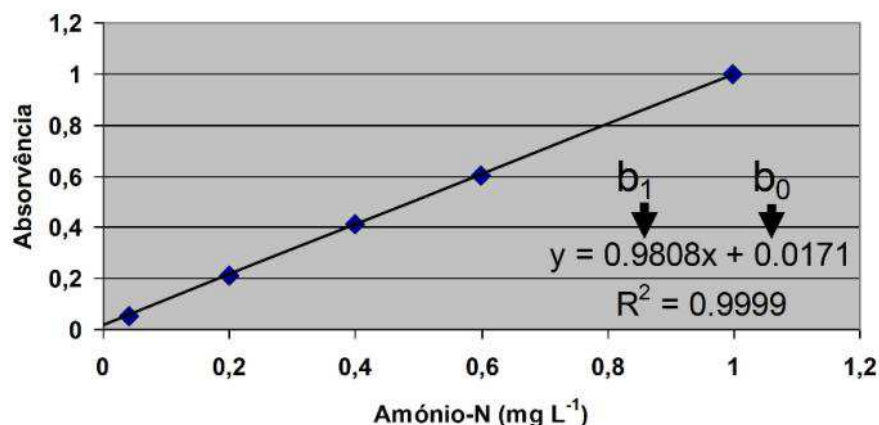
Uncertainty_Approaches-1

Slide 20

- **Todas as fontes de incerteza devem ser consideradas**
 - Aquelas que tem influencia tem de ser quantificadas
 - Isto pode ser feito individualmente ou agrupadas
- De modo a quantificar as fontes de incerteza estas tem de ser relacionadas com as quantidades de entrada do modelo
- Se existe uma fonte de incerteza importante que não pode logicamente relacionada com nenhuma quantidade de entrada, então o modelo tem de ser modificado



Curva de calibração do Amónio



Novembro 2012
© European Communities, 2003-2009

Uncertainty_Approaches-1

Slide 23

Passo 5 - Avaliação da incerteza padrão de cada quantidade de entrada

Antes de combinar, todas as contribuições de incerteza tem de ser expressas/convertidas em incerteza padrão

quando disponíveis como :

- | | |
|---------------------------|-------------------|
| - desvio padrão: | utilize como está |
| - intervalo de confiança: | converta |
| - amplitude estipulada: | converta |
| - incerteza padrão: | converta |

(Veja a apresentação "Estatística Aplicada")

Exemplo com dados numéricos concretos é discutido na sessão de exemplos

Passo 6 - Calcule o valor
 $C_{amostra} = 0,215 \text{ mg L}^{-1}$

Novembro 2012
© European Communities, 2003-2009

Uncertainty_Approaches-1

Slide 24

Quando não existe correlação entre as quantidades de entrada a **incerteza padrão combinada** u_c é avaliada como a raiz quadrada das variâncias combinadas de acordo com:

$$u_c(y) = \sqrt{\sum \left(\frac{\partial f}{\partial X_i} \right)^2 \cdot (u(x_i))^2}$$

Onde:

$u_c(y)$ = incerteza padrão combinada

$u(x_i)$ = incerteza padrão de cada quantidade de entrada

Pode ser efectuado por uma folha de cálculo ou software dedicado

A incerteza expandida U é obtida pela multiplicação da incerteza padrão combinada $u_c(y)$ por um factor k

$$U = k \cdot u_c$$

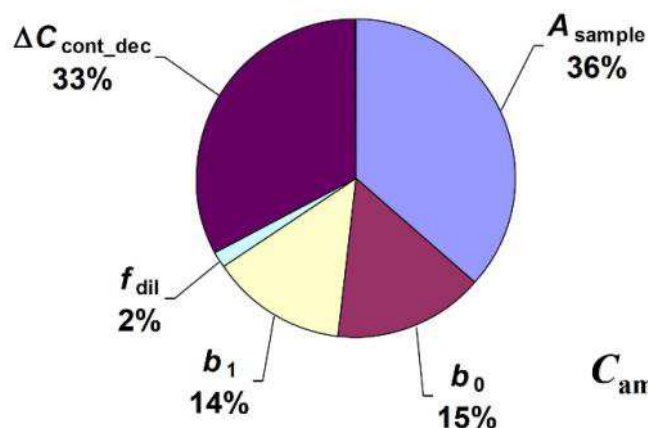
O resultado é expresso como:

$$C_{\text{amostra}} = (0.215 \pm 0.014) \text{ mg L}^{-1}$$

$k = 2$

Igual a
~ 7 %

- A melhor estimativa do valor atribuído à mensuranda é “ y ”,
- O intervalo $[y - U, y + U]$ é a gama em que pode ser expectável encontrar aproximadamente 95% (no caso de $K = 2$) da distribuição de valores que podem razoavelmente ser atribuídos à mensuranda



Maiores contribuições :

- Interferências químicas
- Contaminação
- Decomposição da solução corada

$$C_{\text{amostra}} = (0.215 \pm 0.014) \text{ mg L}^{-1}$$

$k = 2$

**A explicação de como
estimar as contribuições são
dadas na sessão de exemplos**

$$C_{\text{amostra}} = \frac{(A_{\text{amostra}} - b_0)}{b_1} \times f_{\text{dil}} + \Delta C_{\text{cont_decomp}}$$

Novembro 2012
© European Communities, 2003-2009

Uncertainty_Approaches-1

Slide 27

Abordagem da validação individual do
laboratório



- Os dois grupos de contribuição de incerteza são quantificados separadamente e depois combinados

- Nesta abordagem os pontos mais importantes são:

Englobar toda a gama de efeitos encontrados durante a utilização habitual do procedimento de medição, gama de valores expectáveis, e tipos de amostra incluídas no âmbito do procedimento (em rotina utilize dados de controlo da qualidade ex. repetibilidade, s_r e **reprodutibilidade intralaboratorial, s_{Rw}**)

Para avaliar o erro de justeza (ou justeza)

O uso de materiais de referência certificados (CRMs), comparação com procedimentos de referencia, fortificação e PT-s podem ser utilizados para avaliar a componente de incerteza associada com a **justeza i.e. $u(\text{erro justeza})$**

- A equação principal:

$$u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2}$$

Reprodutibilidade
intralaboratorial

Incerteza da estimativa do
laboratório e erro de
justeza do procedimento

- **Importante:** utilize a reprodutibilidade intralaboratorial em vez da repetibilidade!

Nordtest Technical Report 537 (2005)
<http://www.nordicinnovation.net/nordtestfiler/tec537.pdf>

Passos do processo:

1. Especificar a mensuranda
2. Quantificar a reprodutibilidade intralaboratorial $u(R_w)$
3. Quantificar a componente de incerteza associada à estimativa da justeza $u(\text{erro de justeza})$
4. Converter para incertezas padrão $u(x)$
5. Calcular a incerteza padrão combinada u_c
6. Calcular a incerteza expandida U

- $u(R_w)$ é a componente de incerteza que tem em consideração a variação dos resultados ao longo do tempo – reprodutibilidade intralaboratorial (s_{Rw})
- Idealmente:
 - O mesmo laboratório
 - O mesmo procedimento
 - Dias diferentes (preferencialmente ao longo de 1 ano)
 - Pessoas diferentes
 - Diferentes lotes de reagentes
 - Matriz das amostras semelhantes as amostras de ensaio – matriz, concentração, homogeneidade, ...

Importante:

Repetibilidade < Reprodutibilidade intralaboratorial < Incerteza combinada

$$s_r < s_{Rw} < u_c$$

Novembro 2012

© European Communities, 2003-2009

Uncertainty_Approaches-1

Slide 33

$u(R_w) = s_{Rw}$ é usualmente encontrada a partir de:

- Os limites de aviso das cartas de X
 - Utilizando uma amostra de controlo estável
- Desvio padrão ponderado ao longo do tempo

**Idealmente: separada
para diferentes matrizes
e diferentes níveis de
concentração!**

**A amostra de
controlo da análise
tem de cobrir todo o
processo analítico**

Novembro 2012

© European Communities, 2003-2009

Uncertainty_Approaches-1

Slide 34

- **O potencial erro de justeza pode ser estimado:**
 - A partir da análise das mesmas amostras com um procedimento de referência
 - A partir da análise de materiais de referencia certificados (CRMs)
 - A partir de experiências de fortificação
 - Dados de PT
- **O potencial erro de justeza pode ter de ser estimado separadamente para diferentes tipos de amostras e diferentes níveis de concentração**

Idealmente: vários materiais de referência, vários PTs, etc porque o erro de justeza na maioria dos casos varia com a matriz e gama de concentrações

$$u(\text{erro_justeza}) = \sqrt{RMS_{\text{erro_justeza}}^2 + u(C_{\text{ref}})^2}$$

Esta componente considera a incerteza do **erro de justeza médio** dos resultados do laboratório a partir da C_{ref}

Esta componente considera a **incerteza média** do valor de referência C_{ref}

- A média é efectuada usando **a raiz quadrada da média**:

$$RMS_{erro_justeza} = \sqrt{\frac{\sum (erro_justeza_i)^2}{n}}$$

$$u(C_{ref}) = \sqrt{\frac{\sum u(C_{ref}_i)^2}{n}}$$

A avaliação do erro de justeza e a estimativa da incerteza do erro de justeza, idealmente:

- **Separada para diferentes matrizes de amostra**
- **Separada para diferentes níveis de concentração**
- Este ideal raramente pode ser encontrado ...

- Exemplo do Guia da Nordtest:
 - Nível de concentração 200 mg/L
 - São utilizados limites de aviso da carta de X e resultados de cinco PT-s
 - Incerteza relativa expandida: $U = 6.4\%$

**Este exemplo é discutido em
detalhe na sessão de exemplos**

Nordtest Technical Report 537 (2003)
<http://www.nordicinnovation.net/nordtestfiler/tec537.pdf>

- Regras de thumb:
- **Para concentrações baixas (junto ao limite de detecção) use incertezas absolutas**
 - A incerteza não é muito dependente do nível de analito
- **Para concentrações elevadas use incertezas relativas**
 - A incerteza é aproximadamente proporcional ao nível de analito

Appendix E.4 from Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement,
EURACHEM/CITAC Guide, Second Edition (2000)
Disponível em : <http://www.eurachem.org/>

Abordagens interlaboratoriais

Novembro 2012
© European Communities, 2003-2009

Uncertainty_Approaches-1

Slide 41

Abordagem da validação interlaboratorial (1)

- As maiores fontes de variabilidade podem frequentemente ser avaliadas por estudos interlaboratoriais tal como referido na ISO 5725
Exactidão (justeza e precisão) dos métodos de medição

- A equação geral é a seguinte

$$u_c = s_R \quad U = 2 \cdot u_c$$

s_R é reprodutibilidade interlaboratorial

[ISO/TS 21748]

Novembro 2012
© European Communities, 2003-2009

Uncertainty_Approaches-1

Slide 42

- São usados dados de vários laboratórios que utilizam o mesmo procedimento
- Os valores s_R são frequentemente encontrados em relatórios de validação interlaboratorial ou procedimentos normalizados (ex. ISO)
 - A estimativa da incerteza não tem em consideração a situação do laboratório em causa
- O valor de s_R é suplementado pelos dados do procedimento do erro de justeza, se necessário
 - O procedimento do erro de justeza é usualmente pequeno
 - Investigue um possível erro de justeza do laboratório

Novembro 2012

© European Communities, 2003-2009

Uncertainty_Approaches-1

Slide 43

- Em estudos de PT os laboratórios usualmente usam diferentes procedimentos de medição
- O desvio padrão dos laboratórios participantes s_{PT} pode ser usado como uma **estimativa inicial muito crua** da incerteza combinada u_c
 - Trabalhe-a apenas se os laboratórios usarem o mesmo procedimento
- O uso da abordagem dos PT não é geralmente recomendável

Novembro 2012

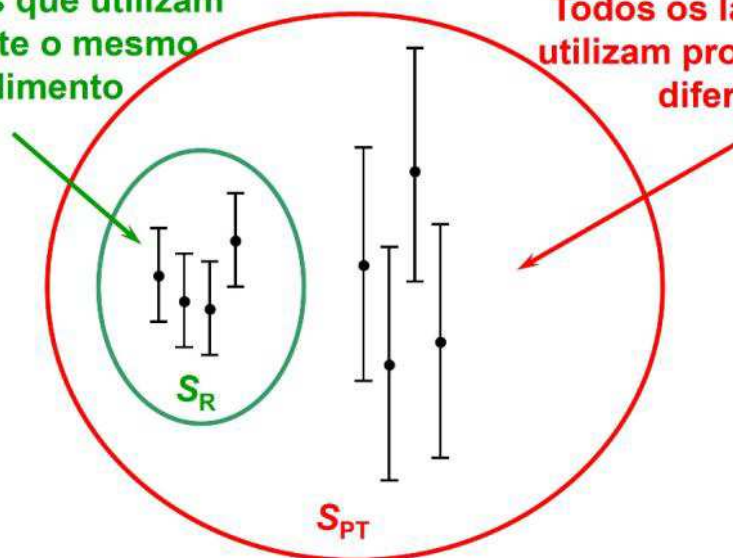
© European Communities, 2003-2009

Uncertainty_Approaches-1

Slide 44

Laboratórios que utilizam
exactamente o mesmo
procedimento

Todos os laboratórios
utilizam procedimentos
diferentes



Modelação

- Laboratórios "Advanced"
 - Usualmente é requerido trabalho extra
 - Requerido um conhecimento profundo
- Perigo de subestimativa da incerteza
- Promove o **pensamento**, elevado valor **educativo**

Validação individual do laboratório

- Laboratórios de rotina
 - São necessários imensos dados
 - Requerido **menos trabalho extra**
 - O valor educativo é menor do que com a abordagem da modelação

Validação interlaboratorial

- Requerido trabalho ou conhecimento mínimo
- Estima uma incerteza crua

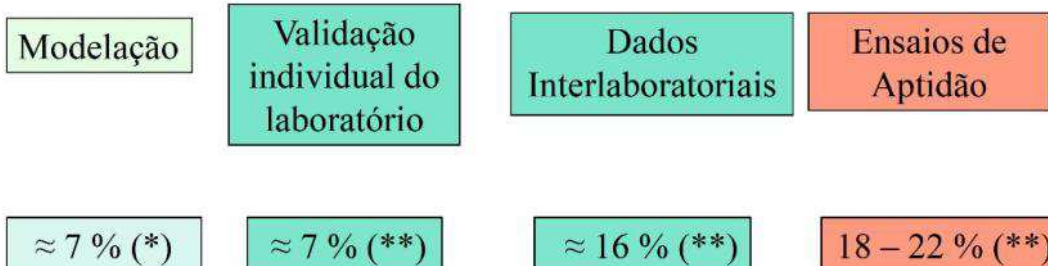
Abordagem dos PT

- Requerido trabalho ou conhecimento mínimo
- Estima uma incerteza muito crua
- Deve ser usada apenas como uma primeira aproximação

**Princípios
do GUM**

Amónio em água fresca – concentrações baixas 0.2 mg L^{-1}
De acordo com a ISO 7150-1 ou EN-ISO 11732

Baseado em ...



(*) Incerteza expandida com uma análise compreensiva das fontes de incerteza

() Valores típicos de incerteza expandida**

Novembro 2012

© European Communities, 2003-2009

Uncertainty_Approaches-1

Slide 47

- Frequentemente não são completamente modeladas
- A definição da mensuranda pode ser difícil
- Contribuições de incerteza quantificadas não totalmente

Porque:

- É frequentemente difícil separar o analito da matriz
- Interferências de outros componentes da amostra
- Amostra heterogénea

A falha de uma avaliação correcta de todas as fontes significativas de incerteza conduz a uma subestimativa da incerteza!

Novembro 2012

© European Communities, 2003-2009

Uncertainty_Approaches-1

Slide 48

- Se tem
 - Competência e tempo
 - Dados de todas as quantidades importantes de influencia
 - Use a abordagem da modelação
- Se tem
 - Dados de controlo da qualidade e resultados das estimativa do erro de justeza (procedimento de referência, CRM, PT, fortificações)
 - Use a abordagem da validação individual do laboratório
- Se está a utilizar um procedimento normalizado dentro do âmbito previsto e tem uma equipa competente
 - Use a abordagem da validação interlaboratorial

1) Questões?

2) Avaliação da Apresentação

Copyright notice
© European Communities, 2003-2009

A reprodução ou tradução de qualquer parte deste trabalho sem autorização das Comunidades Europeias é ilegal. A reprodução ou uso de qualquer parte deste trabalho está sujeita a autorização prévia. Os pedidos de autorização ou informações adicionais devem ser dirigidos a JRC-IRMM-TRAINMIC@ec.europa.eu.

3.5 Statistics for analytical chemistry in Portuguese



Estatística para Química Analítica Parte I



Objectivo

Conteúdos das apresentações de estatística do TrainMiC:

Parte 1:

- Estatística de medições repetidas
- Estatística para a estimativa de medições de incerteza
- Testes de significância
- Apresentação de resultados de medida

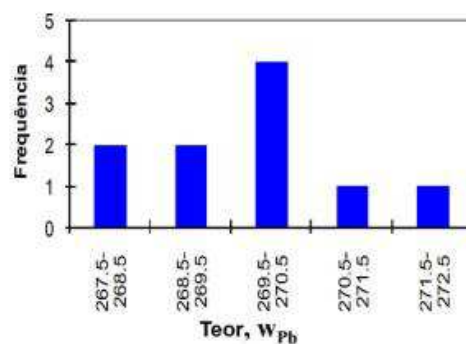
Parte 2 :

- Métodos de calibração: regressão e correlação
- Regressão Linear
- Limites de detecção
- Erros alfa e beta

Estatística de medições repetidas

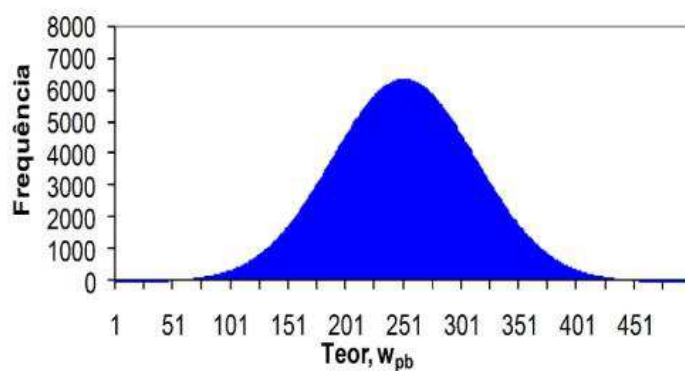
Distribuição de Frequência

Teor de Chumbo em vinho (ng g ⁻¹)	
271,41	268,42
267,78	269,55
268,74	272,49
269,53	270,12
269,65	268,59



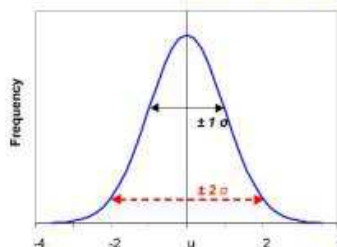
Distribuição Normal

Distribuição de Frequência



A **Distribuição Normal**, também designada **Distribuição Gaussiana** é uma **distribuição de probabilidade contínua** e pode ser **descrita aproximadamente** através de uma curva chamada "**curva de distribuição normal**"

$$y = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}$$



A função pode ser descrita por μ (média aritmética de uma população) e σ (desvio padrão da população).

População: todos os dados possíveis estão disponíveis, então μ e σ podem ser calculados

Amostra: apenas é conhecido um subconjunto da população, então \bar{x} e s podem ser determinados como estimativas de μ e σ

Para um conjunto de n valores x_i

Desvio Padrão

$$s(x_i) = \sqrt{\frac{1}{n-1} \cdot \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

Valor Médio

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

Desvio Padrão da média

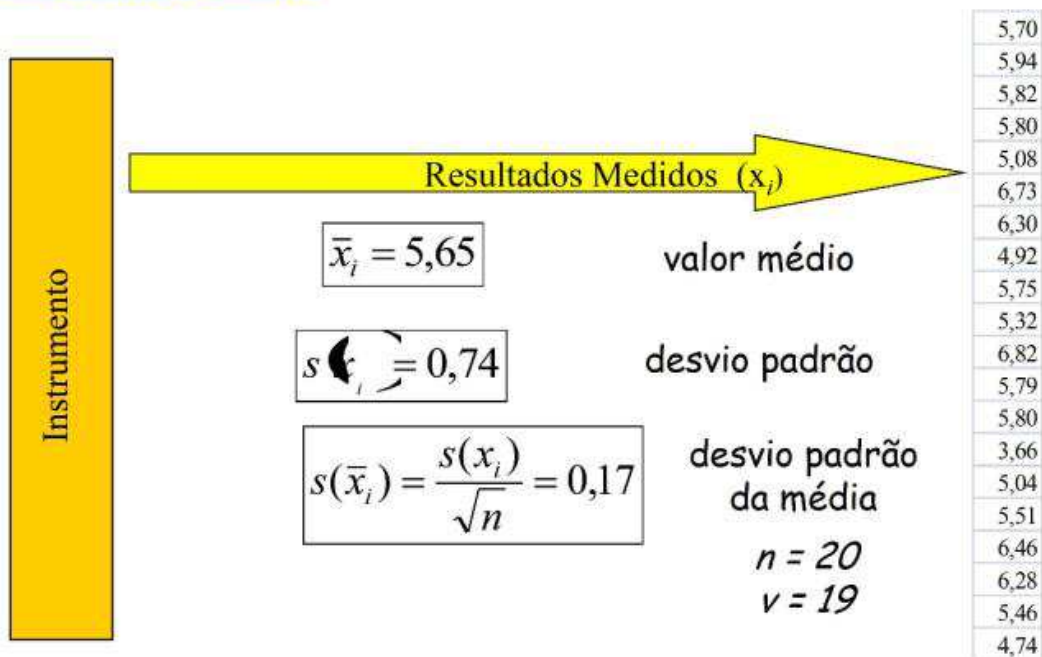
$$s(\bar{x}_i) = \frac{s(x_i)}{\sqrt{n}}$$

Variância

$$V(x_i) = s^2(x_i)$$

Desvio Padrão Relativo ou Coeficiente de Variação

$$RSD = \frac{s(x_i)}{\bar{x}} \text{ or } RSD(\%) = CV\% = \frac{s(x_i)}{\bar{x}} \cdot 100$$

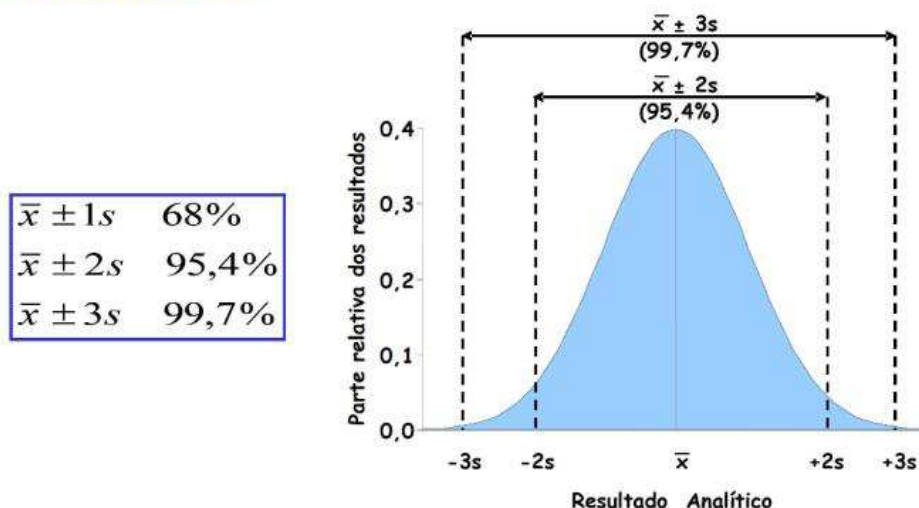


22 Novembro de 2012
© European Communities, 2003 - 2009

Estatística - 3.4

Slide 10

Intervalo de Confiança



22 Novembro de 2012
© European Communities, 2003 - 2009

Estatística - 3.4

Slide 11

Distribuição de Probabilidade usada quando a população apresenta uma distribuição normal, mas o tamanho da amostra é pequeno.

Quando a média da amostra é \bar{x} e $s(x_i)$ é o desvio padrão da amostra,

então a quantidade
$$t = \frac{\bar{x} - \mu}{s(x_i) / \sqrt{n}}$$

representa uma distribuição t com $\nu = n - 1$ graus de liberdade.

Estatística para avaliação da incerteza da medição

Quando não existe correlação entre as quantidades de entrada, a **incerteza padrão combinada** é avaliada através da raiz quadrada da combinação das variâncias de acordo com a **lei da propagação da incerteza** :

$$u_c^2(y) = \sum \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 \cdot u^2(x_i)$$

A **Incerteza Expandida, U**, é obtida multiplicando a incerteza padrão combinada por um factor de expansão **k**.

$$U(y) = k \cdot u_c(y)$$

geralmente $k = 2$

$$Y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

$$u_c^2(Y) = \sum \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 \cdot u^2(x_i)$$

$$u_c(Y) = \sqrt{\left[\frac{\partial Y}{\partial x_1} u(x_1) \right]^2 + \left[\frac{\partial Y}{\partial x_2} u(x_2) \right]^2 + \dots + \left[\frac{\partial Y}{\partial x_n} u(x_n) \right]^2}$$

$$\begin{array}{l} Y = (x_1 + x_2) \\ Y = (x_1 - x_2) \end{array} \quad \Rightarrow \quad u(y) = \sqrt{u(x_1)^2 + u(x_2)^2}$$

$$\begin{array}{l} Y = (x_1 \cdot x_2) \\ Y = (x_1 / x_2) \end{array} \quad \Rightarrow \quad \frac{u(y)}{Y} = \sqrt{\left(\frac{u(x_1)}{x_1} \right)^2 + \left(\frac{u(x_2)}{x_2} \right)^2}$$

Avaliação de incerteza do Tipo A:

análise estatística de séries de observações.

A incerteza padrão do Tipo A é baseada em experiências e é quantificada em termos *do desvio padrão* dos valores medidos

Avaliação de incerteza do Tipo B:

através de outros meios para além da análise estatística
(*experiências anteriores, dados da literatura, informação do fabricante, estimativas de peritos*)

[GUM, 2008]

Antes de combinar diferentes contribuições de incerteza, todas as contribuições para a incerteza devem ser expressas/convertidas em incerteza padrão

quando disponível como:

- desvio padrão: utilizar como está
- gama e distribuição declaradas: converter
- intervalos de confiança: converter
- incertezas expandidas: converter

O Valor está entre os limites

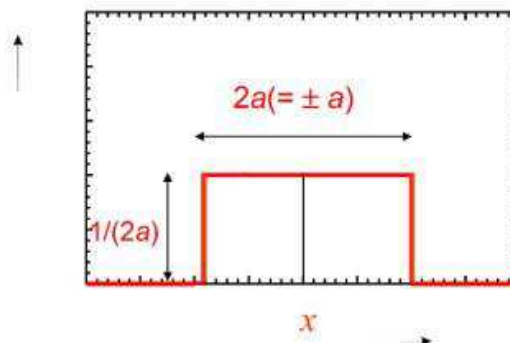
$$a_- \dots a_+$$

A expectativa

$$y = x \pm a$$

Desvio Padrão Estimado:

$$s = u(x) = a / \sqrt{3}$$



Apenas se pode assumir que há igual probabilidade de o valor se situar em qualquer ponto do intervalo

Os certificados ou outras especificações indicam limites onde o valor pode estar, sem especificarem um nível de confiança

“É provável que o valor esteja algures nesse intervalo”

A Distribuição Rectangular é geralmente descrita em termos de: o valor médio e o intervalo ($\pm a$)

Exemplo:

A concentração de um padrão de calibração é indicada como

(1000 \pm 2) mg/L.

Assumindo uma distribuição rectangular a incerteza padrão é :

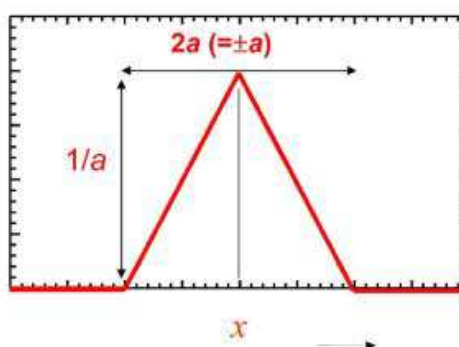
$$u(x) = a / \sqrt{3} = 2 / \sqrt{3} = 1,16 \text{ mg L}^{-1}$$

Distribuição usada quando parece que valores próximos do centro do intervalo são mais prováveis do que valores próximos dos extremos

$$y = x \pm a$$

Desvio Padrão Estimado:

$$s = u(x) = a / \sqrt{6}$$



Valores próximos do valor nominal são mais prováveis do que valores próximos dos limites

A informação disponível sobre o valor é menos limitada do que para a distribuição rectangular.

Exemplo (material de vidro volumétrico)

O fabricante indica, para o balão, um volume de $(100 \pm 0,1)$ mL a $t = 20^\circ\text{C}$.

Valor nominal mais provável!

Assumindo uma distribuição triangular, a incerteza padrão é:

$$u(x) = a / \sqrt{6} = 0,1 / \sqrt{6} = 0,04 \text{ mL}$$

Em caso de dúvida, use a distribuição rectangular

Os resultados de medições individuais distribuem-se em torno de um valor médio

A estimativa do valor médio (μ) situa-se dentro do Intervalo de Confiança (CI), com uma probabilidade de $(1-\alpha)$, apresentando “ $n-1$ ” graus de liberdade:
(onde n = número de replicados)

$$95 \% \text{ CI} = t_{(0,05,n-1)} \cdot s / \sqrt{n}$$

Para converter um CI numa incerteza padrão divide-se por $t_{(0,05, n-1)}$

Testes de Significância

Uma decisão, a um dado nível de confiança, sobre uma população baseia-se em observações de uma amostra da população

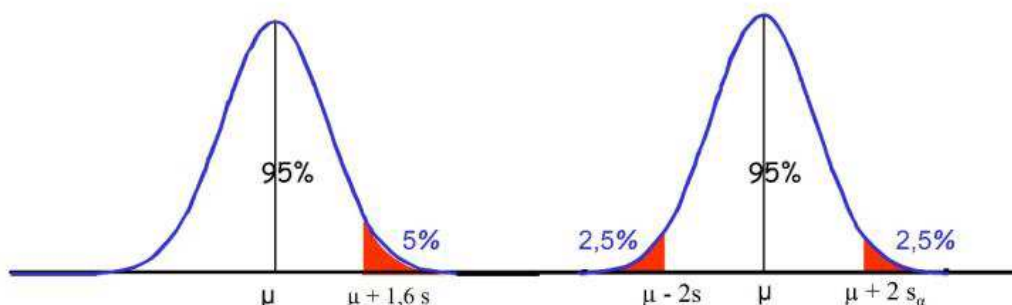
Testes utilizados :

- **Teste t**
 - Testar a diferença significativa entre as médias de conjuntos de dados (diferença de médias)
- **Teste F**
 - Testar a diferença significativa entre as dispersões de dois conjuntos de dados (diferença de s)

Um-Lado

Dois-Lados

- Probabilidade de x ser menor do que $\mu + 1,6 s$ □ Probabilidade de x estar dentro da gama $\mu \pm 2s$
 ■ Probabilidade de x ser maior do que $\mu + 1,6 s$ ■ Probabilidade de x estar fora da gama $\mu \pm 2s$



1. Formular a questão
2. Seleccionar o teste
3. Decidir por um teste de um ou dois lados
4. Escolher o nível de significância
5. Definir as hipóteses Nula e Alternativa
6. Determinar o valor Crítico
7. Avaliar o teste estatístico utilizando as equações apropriadas
8. Decisões e conclusões

1. Formular a questão
2. Seleccionar o teste
3. Decidir por um teste de um ou dois lados
4. Escolher o nível de significância

O nível de significância está relacionado com uma probabilidade

Para a maioria dos casos, um nível de confiança de 95% é adequado, correspondendo a um nível de significância de 0,05.

A um nível de confiança de 95% existe uma probabilidade de 5% de que seja tomada uma decisão errada, rejeitando a hipótese nula quando é verdadeira.

5. Definir as hipóteses Nula e Alternativa

Hipótese Nula H_0

- O termo nulo é utilizado implicando que não existe entre o valor observado e o verdadeiro, outra diferença para além da atribuível a uma variação aleatória ($\mu = x$)

Hipótese Alternativa H_1

- o oposto da hipótese nula – existe uma diferença
($\mu \neq x$), em que x é uma média da amostra, μ é um valor verdadeiro

H_0 "A média é igual ao valor" $\mu = x_0$

H_1 "A média é menor do que o valor tido como verdadeiro" $\mu < x_0$

teste de um lado

H_0 "A média é igual ao valor" $\mu = x_0$

H_1 "A média é maior do que o valor tido como verdadeiro" $\mu > x_0$

teste de um lado

H_0 "A média é igual ao valor" $\mu = x_0$

H_1 "A média não é igual ao valor tido como verdadeiro" $\mu \neq x_0$

teste de dois lados

6. Determinar o valor Crítico

- O **valor Crítico** para um teste de hipótese é um limiar com o qual o valor do teste estatístico numa amostra é comparado para determinar se a hipótese nula deve ou não ser rejeitada.
- Valor crítico para qualquer hipótese é determinado por:
 - *o nível de significância requerido*
 - *graus de liberdade*
 - *se o teste é de um lado ou de dois lados*
- Valores críticos encontram-se em tabelas (também em Excel)

7. Avaliação do teste estatístico utilizando as equações apropriadas

8. Decisões e conclusões

valor calculado pelo teste estatístico < valor crítico

- não existe diferença significativa para o nível de confiança seleccionado (sob as condições experimentais consideradas)

valor calculado pelo teste estatístico > valor crítico

- existe diferença significativa para o nível de confiança seleccionado (sob as condições experimentais consideradas)

*Testes de significância mostram se existe ou não evidência suficiente para rejeitar a **Hipótese Nula** para o nível de confiança seleccionado*

- Valores Críticos para os testes t e F podem ser encontrados em tabelas e no Excel

Cada teste de significância apresenta um conjunto de valores críticos !

- Tipos de testes de significância: teste-t para uma e duas amostras, teste-t emparelhado ou teste-F
- Teste de um ou dois lados
- Graus de liberdade
- Nível de confiança

Comparação da média experimental com um valor conhecido (estabelecido)

$$t_{calc.} = \frac{\bar{x} - x_0}{\frac{s}{\sqrt{n}}}$$

s - desvio padrão da amostra, n - tamanho da amostra, \bar{x} valor médio da amostra, x_0 valor estabelecido

t_{crit} valor para $\alpha = 0,05$ e graus de liberdade $\nu = n-1$

Teste-t para duas amostras

Comparação de duas médias experimentais, quando duas amostras são obtidas a partir de uma população sem desvios padrão significativamente diferentes

$$t_{\text{calc.}} = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{s_p \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}}$$

$$s_p^2 = \frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{(n_1 + n_2 - 2)}$$

onde s_p é um desvio padrão conjunto, n é o tamanho da amostra, \bar{x}_1 e \bar{x}_2 médias das amostras, graus de liberdade $\nu = n_1 + n_2 - 2$

Teste-t para duas amostras

Comparação de duas médias experimentais, quando duas amostras são obtidas a partir de uma população com desvios padrão diferentes

$$t_{\text{calc.}} = \frac{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)}{\sqrt{\left(\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}\right)}}$$

Os graus de liberdade ν para o valor tabelado $t_{\text{crítico}}$ são dados por:

$$\nu = \frac{\left(\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}\right)}{\left(\frac{s_1^4}{n_1^2(n_1 - 1)} + \frac{s_2^4}{n_2^2(n_2 - 1)}\right)}$$

- Dois procedimentos de análise são aplicados para medir várias amostras diferentes e os resultados são comparados
- O valor *t* é calculado de acordo com:

$$t_{\text{calc.}} = \frac{\bar{d}_{\text{diferença}}}{s_{\text{diferença}} / \sqrt{n}}$$

onde $\bar{d}_{\text{diferença}}$ e $s_{\text{diferença}}$ são a média e o desvio padrão de d_i

d_i é a diferença entre valores emparelhados

- O valor *t* crítico é retirado da tabela de *t* para o nível de confiança seleccionado e *n*-1 graus de liberdade

O teste F estabelece se existe uma diferença significativa entre variâncias

- O teste F considera a razão de variâncias de duas amostras, i.e. razão dos quadrados dos desvios padrão, s_1^2/s_2^2 .
- Resposta à pergunta: as dispersões são diferentes i.e. os dois conjuntos de dados provêm de duas populações distintas?

Esta comparação pode tomar duas formas:

1. A precisão do Procedimento A é mais elevada que a precisão do Procedimento B (**teste de um lado**) ?
2. A precisão do Procedimento A é significativamente diferente da precisão do Procedimento B (**teste de dois lados**) ?

- O valor F é calculado de acordo com a equação:

$$F_{calc.} = s_1^2/s_2^2, \text{ onde } s_1^2 > s_2^2$$

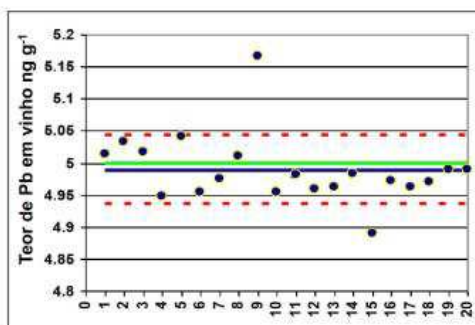
A razão é comparada com os valores de $F_{crítico}$ tabelados:

- $F_{crítico}$ para α e $1, 2$ apropriados (teste de um lado)
- $F_{critical}$ para $\alpha/2$ e $1, 2$ apropriados (teste de dois lados)
- Se $F_{calculado} < F_{crítico}$ então as variâncias s_1^2 e s_2^2 não são significativamente diferentes para um dado nível de confiança
- Se $F_{calculado} > F_{crítico}$ então as variâncias s_1^2 e s_2^2 são significativamente diferentes para um dado nível de confiança
- $F_{crítico}$ baseia-se em dois valores de graus de liberdade:
-

$$_1 = n_1 - 1 \text{ e } _2 = n_2 - 1$$

Apresentação dos resultados de medições

- Rejeição de valores aberrantes
- Algarismos significativos
- Arredondamento de resultados
- Apresentação com incerteza expandida



Dados	
1	5.01
2	5.03
3	5.02
4	4.95
5	5.04
6	4.96
7	4.97
8	5.01
9	4.97
10	4.96
11	4.98
12	4.95
13	4.96
14	4.98
15	4.89
16	5.16
17	4.96
18	4.97
19	4.96
20	4.99

- O resultado é suspeito de diferir demasiadamente dos outros do conjunto
- Para utilizar o teste de Grubbs para um valor aberrante, ou seja testar H_0 : todas as medições provêm da mesma população, o valor de G estatístico é calculado

$$G_{calc.} = |x_i - \bar{x}| / s$$

onde x_i é um valor suspeito e s e \bar{x} são calculados com o valor suspeito incluído

- Se $G_{calc.} > G_{critico}$, o valor suspeito é rejeitado

- Todos os dígitos diferentes de zero são significativos – **1,234 g tem 4 algarismos significativos**
- Zeros entre dígitos diferentes de zero são significativos - **1002 kg tem 4 algarismos significativos**
- Zeros à esquerda do primeiro dígito diferente de zero não são significativos – **0,01 °C tem apenas 1 algarismo significativo**
- Zeros à direita da vírgula, no fim do número, são significativos – **0,0230 mL tem 3 algarismos significativos**

Apresentação geral do resultado da medição: $(201 \pm 26) \text{ ng g}^{-1}$

O número de algarismos significativos num resultado é o número de algarismos que são conhecidos com algum grau de confiança

Manter todos os algarismos durante os cálculos

- "É suficiente indicar $u_c(y)$ e U com o máximo de dois dígitos significativos, embora nalguns casos possa ser necessário reter dígitos adicionais para evitar erros de arredondamento nos cálculos subsequentes"

(GUM 7.2.6)

U e x ($y = x \pm U$) devem conter o mesmo número de algarismos significativos.

Arredondar o resultado final quando a incerteza da medição tenha sido calculada.

Um resultado pode ser apresentado assim:

$$w_{Cd} = (21,4 \pm 4,2) \text{ mg kg}^{-1}$$

- Mas o que é 4,2 ?
- Desvio Padrão ?
 - Intervalo Rectangular?
 - Intervalo Triangular?
 - Intervalo de Confiança sem especificação do # de graus de liberdade?
 - Intervalo de Confiança com especificação do # de graus de liberdade?
 - Incerteza Combinada? u_c
 - Incerteza Expandida? U ; o "k" está especificado?

Se $w_{Cd} = (21,4 \pm 4,2) \text{ mg kg}^{-1}$ ($k=2$), então 4,2 é uma incerteza expandida

Utilizar o bom senso quando se aplica a estatística !

1) Perguntas ?

2) Avaliação do Módulo

3.6 Selection and use of reference materials in Portuguese



Seleção e Uso de Materiais de Referência

23 de novembro de 2012
© European Communities, 2003-2009

CRM- 3.1

Slide 1



Objetivos da apresentação

Aprendizagem de :

- Diferenças entre RM e CRM
- Critérios para a seleção adequada dos CRM
- Uso adequado dos CRM
- Importância dos CRM para assegurar a comparabilidade e a exatidão dos resultados das medições laboratoriais

23 de novembro de 2012
© European Communities, 2003-2009

CRM- 3.1

Slide 2

- Definições
- Tipos de RM
- Produção de RM
- Seleção e uso de RM
- Fornecedores de CRM
- Exemplos de aplicação
- Mensagem final

Porquê a preocupação com os CRM?
Acreditação de laboratórios!

Requisitos da ISO/IEC 17025

- ✓ Métodos de calibração e ensaio e validação de métodos (5.4) → **Requisitos para reagentes, calibrantes e padrões de medição em validação de métodos**
- ✓ Equipamento (5.5)
- ✓ Rastreabilidade metrológica da medição (5.6) → **Uso adequado de Materiais de Referência (Certificados)**
- ✓ Qualidade dos resultados de ensaio e de calibração (5.9)
- ✓ Condições ambientais do laboratório adequadas → Procedimentos para verificação e emissão de resultados
- ✓ Equipamento apropriado → Armazenamento e manuseamento adequado das amostras
- ✓ Equipa com formação, treino e experiência → Participação em ensaios de aptidão
- ✓ Procedimentos e registos de formação

O que se apresenta é a **melhor prática**
do uso dos materiais de referência
... em muitos casos isto não se aplica!

Nem todos os fornecedores utilizam
sistematicamente Normas da Qualidade na
preparação dos CRM

- ✓ Padrões de Medição
 - Padrões Nacionais e Internacionais
 - Padrões Primários e Secundários
 - Padrão de Referência
 - Padrão de Trabalho
- ✓ Materiais de Referência (RM, CRM, SRM, ERM, ...)
 - RM Primário e Secundário
 - RM internos, RM de Laboratório (LRM), “in-house” RM
 - RM de Matriz
- ✓ Soluções de calibração
- ✓ Amostras de controlo

Material de Referência (RM) é um material, suficientemente **homogéneo** e **estável** em determinadas propriedades, que foi preparado para uma utilização prevista numa **medição** ou para o exame de **propriedades nominais**.

(VIM 3, ISO/IEC Guide 99:2007)

Nota 1. A avaliação de uma propriedade nominal compreende a atribuição de um valor e da incerteza associada. Esta incerteza não é uma **incerteza de medição**.

Nota 2. RM com ou sem **valores** atribuídos podem ser usados para controlar a **precisão**, enquanto que apenas os materiais de referência com valores atribuídos servem para a **calibração** ou para o controlo da **veracidade da medição**.

Nota 3. “RM” compreendem materiais caracterizados por **grandezas** ou materiais caracterizados por **propriedades nominais**.

- *Nota 4.* Um RM é, por vezes, incorporado num dispositivo fabricado especialmente.
- *Nota 5.* Alguns materiais de referência têm valores atribuídos metrologicamente rastreáveis a uma unidade de medida fora de um sistema de unidades. Estes materiais abrangem vacinas para as quais as Unidades Internacionais foram atribuídas pela Organização Mundial de Saúde (WHO).
- *Nota 6.* Numa dada medição, um RM apenas pode ser usado ou para calibração ou para garantia da qualidade.
- *Nota 7.* A especificação de um material de referência deve incluir a sua rastreabilidade, com indicação da sua origem e tratamento.

Material de Referência Certificado (CRM) é um material de referência, acompanhado de documentação emitida por uma entidade qualificada fornecendo valores de uma ou mais propriedades especificadas e as incertezas e rastreabilidades associadas, usando procedimentos válidos.

(VIM 3, ISO/IEC Guide 99:2007)

Nota 1. A “documentação” deve ter a forma de um “certificado”.

Nota 2. Nos Guias ISO 34 e 35 exemplificam-se procedimentos válidos para a produção e certificação de materiais de referência certificados.

Nota 3. Nesta definição, o termo “incerteza” designa quer “incerteza de medição” ou a “incerteza associada ao valor de uma **propriedade nominal**”, nomeadamente a identidade e sequência. O termo “rastreadibilidade” indica quer a “**rastreabilidade metrológica** do valor de uma grandeza” ou a “rastreadibilidade do valor de uma propriedade nominal”.

Nota 4. Os valores de grandezas especificados nos CRM exigem a rastreabilidade metrológica com uma incerteza de medição associada.

Exemplo de um certificado




CERTIFICATE OF ANALYSIS
ERM®- BD273

O valor certificado é rastreável ao SI

O certificado é válido por um ano após envio.
A quantidade mínima de amostra a usar é de 1 g.

TOASTED BREAD		
Mass Fraction		
Certified value ¹⁾	Unit	Uncertainty ²⁾
425	mg/g	20

1) Unweighted mean value of 11 accepted sets of data obtained in a different laboratory and/or with a different method of determination. The certified value is traceable to the SI.

2) Expanded uncertainty value (coverage factor k=2) according to the Guide for the Expression of Uncertainty in Measurements, corresponding to a level of confidence of about 95%.

This certificate is valid for one year after purchase.

Sales date:

The minimum amount of sample to be used is 1 g.

NOTE

European Reference Material (ERM®) BD273 was produced and certified under the responsibility of the IRMM according to the principles laid down in the technical guidelines of the European Reference Materials® co-operation agreement between IRMM, PTB, LGC. Information on these guidelines is available on the internet (<http://www.eurim.eu>).

Accepted as an ERM® date: December 2009

Signed:


Prof. Dr. Hendrik Storm
Unit for Reference Materials
EC-JRC-IRMM
Brettenweg 111
2440 Geel, Belgium



Registration No. 2007-10077
ISO Guide 34 for the
production of reference materials

All following pages are an integral part of the certificate.
Page 1 of 2

DESCRIÇÃO DA AMOSTRA

MÉTODOS ANALÍTICOS
USADOS NA CERTIFICAÇÃO

INSTRUÇÕES DE USO

...para efeitos de validação do
método e controlo da qualidade

DESCRIPTION OF THE SAMPLE

The matrix material CRM-60273, consists of 50 g of treated bread powder of particle size smaller than 500 µm, stored in amber glass bottles under inert atmosphere and kept at a temperature of -20 °C until delivery.

ANALYTICAL METHODS USED FOR CERTIFICATION

The participant laboratories applied validated methodologies of their own choice which in all cases included a mass spectrometric detection, coupled to different separation techniques, either gas chromatography or high performance liquid chromatography. Chromatographic columns employed differed in their dimensions and stationary phases. Diverse sample extraction strategies and clean up procedures were used and in some cases derivatisation by bromination was applied. Quantification was performed by mass spectrometry in the presence of an isotopically labelled standard, either deuterated sorbitamide or ¹³C₆ sorbitamide, employing instrumental conditions and focusing on identification and quantification ions which varied from one method to the other.

PARTICIPANTS

- Eurofins, Wente-Eggen-Jensen, Hamburg (DE)
- Lebensmittelversuchsanstalt, Wien (AT)
- VWA Voedselwetenschappen, Eindhoven (NL)
- Lebensmittelchemisches Institut, Köln (DE)
- Kantonales Labor, Zürich (CH)
- Dublin Public Analyst Laboratory, Dublin (IE)
- National Food Administration, Uppsala (SE)
- German Research Centre of Food Chemistry, Garching (DE)
- Nestlé Research Center, Lausanne (CH)
- General Chemical State Laboratory, Food and Environment Division, Athens (EL)
- Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt, Stuttgart (DE)
- Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt, Gießen (DE)
- European Commission, Joint Research Centre, Institute for Reference Materials and Measurements, Geel (BE)
- Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin (DE)

The German Research Centre of Food Chemistry contributed to the material characterisation with three different methods, each of them having a different laboratory code assigned.

SAFETY INFORMATION

The usual laboratory safety precautions apply.

INSTRUCTIONS FOR USE

CRM-60273 is intended for method validation and quality control purposes. The certified value has been assigned to the material mass. The water content of 2.7 ± 0.2 g/100 g has been determined by Karl Fischer Titration (on 5 units randomly chosen).

STORAGE

Upon receipt, the unopened bottles of the material should be kept at a temperature equal to or lower than -20 °C for long-term storage. However, the European Commission cannot be held responsible for changes that happen during storage of the material at the customer's premises, especially of opened samples.

LEGAL NOTICE

Neither IRMM, its contractors nor any person acting in their behalf:

- (a) make any warranty or representation, express or implied, that the use of any information, material, apparatus, method or process disclosed in this document does not infringe any privately owned intellectual property rights, or
- (b) assume any liability with respect to, or for damages resulting from, the use of any information, material, apparatus, method or process disclosed in this document save for loss or damage arising solely and directly from the negligence of IRMM.

NOTE

A detailed technical report is available on www.eur-om.org. A paper copy can be obtained from IRMM on request.

European Commission – Joint Research Centre
Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM)
Retiesweg 111, B-1360, Geel, Belgium
Telephone: +32-(0)14-871.722 – Telex: +32-014-582.45

Page 2 of 3

Tipos de CRM em função do uso

- Substâncias puras para calibração
(ex. solução de Pb para preparação da
solução de calibração para AAS)
- Substâncias puras para simulação de
matrizes (ex. Cu de elevada pureza para
preparar séries de calibração Zn/Cu para
ICP-ES)
- CRM de Matrizes
(ex. Colesterol no soro)
- Padrões físico-químicos
(ex. ácido benzoico com valor de ponto de
fusão atribuído)

Material de referência da matriz:
Uma substância “natural” caracterizada
pela composição de constituintes,
específicos, maiores, menores ou
vestigiais, p.ex. matriz que contenha o
componente de interesse.

(EA-04/14)

- **Mensuranda:** grandeza que se pretende medir
- independente do procedimento de preparação da amostra
(após digestão total da amostra, ex. teor de 'Pb total' in mg kg^{-1} num solo)
- dependente do procedimento de preparação da amostra,
i.e. uma mensuranda definida operacionalmente
(extração por vários meios e/ou em várias condições, ex. teor de Pb em mg kg^{-1} num solo após extração com água régia a 80°C , durante 24 horas)

O método está especificado!

LGC6139(RM) Metais num sedimento argiloso de rio
O teor de metal extratável refere-se aos metais solúveis em água régia, a quente, de acordo com o método ISO11466 (1995). O teor total de metais foi determinado usando pelo menos dois dos seguintes procedimentos : técnicas de dissolução química, fluorescência de raio-X e INAA.

Valores de referência:

Metais Totais – Al 5.7%, Ba 584 mg kg⁻¹, Ca 4.2%, Cr 126 mg kg⁻¹, Cu 96 mg kg⁻¹, Fe 3.2%, K 1.8%, Mg 1.2%, Mn 0.11%, Na 0.58%, Ni 44 mg kg⁻¹, Pb 176 mg kg⁻¹, Rb 108 mg kg⁻¹, Si 27.4%, Sr 154 mg kg⁻¹, Ti 0.36%, Zn 530 mg kg⁻¹
Metais Extratáveis – Cd 2.3 mg kg⁻¹, Cr 80 mg kg⁻¹, Cu 92 mg kg⁻¹, Hg 1.2 mg kg⁻¹, Pb 160 mg kg⁻¹, Ni 38 mg kg⁻¹, Se 0.59 mg kg⁻¹, Zn 513 mg kg⁻¹

... um processo integrado de:

- planeamento de produção e controlo,
- preparação correta do material,
- demonstração da sua **homogeneidade** e **estabilidade**,
- **caracterização** do material e
- avaliação completa da incerteza de medição

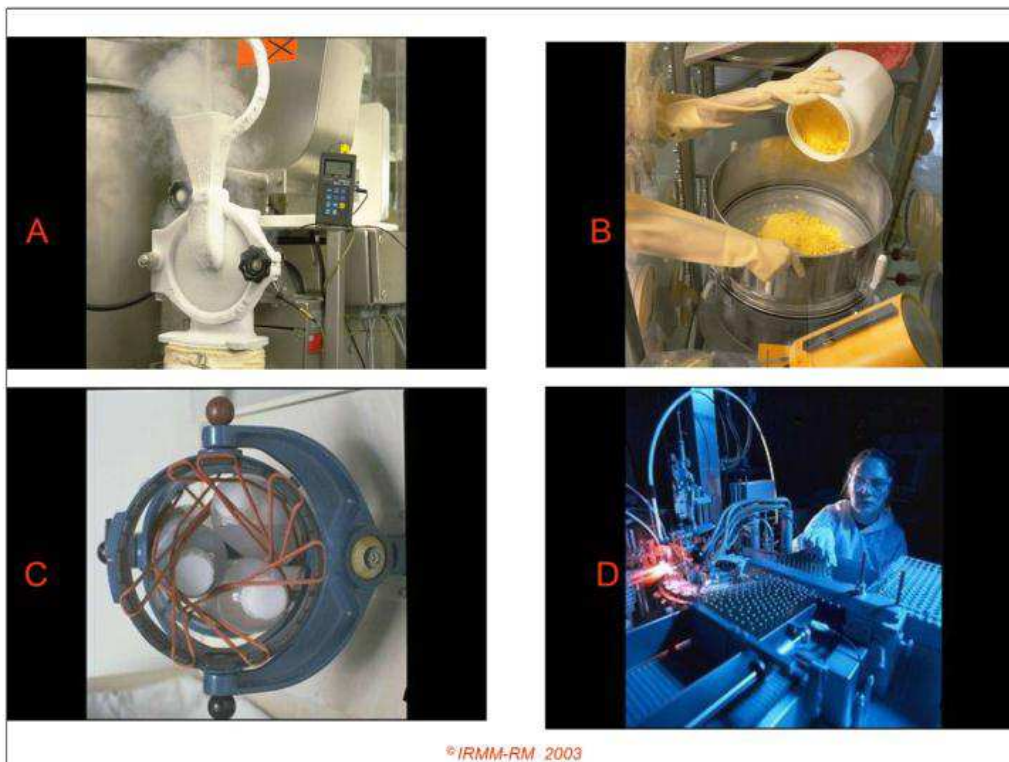
- Competência técnica
“Know-How” e infraestruturas para preparar o material, de forma apropriada, com as propriedades desejadas, especialmente para CRM de matriz.
- Demonstrar competência para:
 - produzir um resultado de elevada qualidade dentro do processo de certificação
 - avaliar a incerteza do resultado
 - estabelecer a sua rastreabilidade metrológica

Exemplo *Preparar 5000 embalagens de uma amostra de peixe para a medição do teor em Hg, com homogeneidade e estabilidade demonstradas*

23 de novembro de 2012
© European Communities, 2003-2009

CRM- 3.1

Slide 19



Incerteza Expandida U_{CRM} da concentração média de 1 unidade, após armazenamento durante (algum) tempo e após transporte

$$U_{CRM} = k \cdot \sqrt{u_{bb}^2 + u_{sts}^2 + u_{lts}^2 + u_{char}^2}$$

\downarrow Homogeneidade entre garrafas \downarrow Estabilidade a longo prazo
 \downarrow Estabilidade a curto prazo \downarrow Caracterização (Certificação)
 \nwarrow Fator de expansão

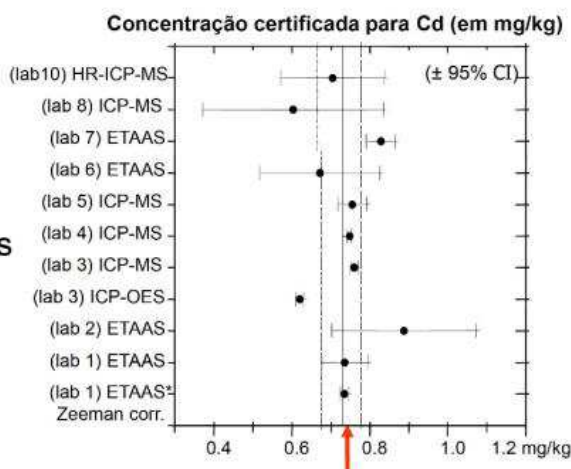
23 de novembro de 2012
© European Communities, 2003-2009

CRM- 3.1

Slide 21

Caraterização - Atribuição de valor

- ✓ 1 método / 1 lab
- ✓ 1 método / M labs
- ✓ N métodos / 1 lab
- ✓ N métodos / M labs
(Guias ISO 34 & 35)
- ✓ por atribuição



Contribuição da Caraterização para a incerteza do CRM

23 de novembro de 2012
© European Communities, 2003-2009

CRM- 3.1

Slide 22

- Apresentar a rastreabilidade do valor certificado
(ex. rastreabilidade ao SI, ou a valores obtidos pelo método XYZ)
- Apresentar a incerteza do valor certificado
- Demonstrar rastreabilidade & incerteza do valor certificado (ex. num relatório de certificação; evidência experimental da capacidade demonstrada na participação em comparações internacionais, como as do BIPM)
- Ser produzido de acordo com os Guias ISO 34 e 35 (de preferência)

OK, podemos confiar nos (C)RM

- Há uma escolha (matriz semelhante, gama de concentração) ?
- Qual é o **vosso** requisito para a incerteza ?
- Qual é a incerteza U_{CRM} ?
- Contribuição da U_{CRM} no vosso resultado de medição
- Rastreabilidade dos valores do CRM ?
- O fornecedor do CRM é acreditado?
- Custo ?

- Verificar a adequabilidade ao uso
- Seguir as “Instruções de utilização” dadas pelo fornecedor
- Cumprir a recomendação de toma mínima de ensaio
- Respeitar a temperatura de armazenamento (-20 °C, +4 °C, +18 °C)
- Ter em atenção a humidade (ex. atividade biológica)
- Corrigir os resultados na base indicada (ex: massa seca, se necessário)
- Evitar contaminações
- Nos casos em que está indicado a preparação da amostra, deve-se aplicar o protocolo em conformidade
- Não usar um CRM para além do seu prazo de validade (salvo prolongamento do período de validade do certificado)

Por vezes é necessário incluir a correção ao teor de humidade. Exemplo:

A amostra deve ser utilizada como está na embalagem, mas os valores de referência aplicam-se em base seca

Determina-se o teor de humidade numa porção independente do CRM!

CRM BCR 700 elementos vestigiais extratáveis num solo rico em matéria orgânica

... A amostra deve ser utilizada como está na embalagem. A correção à massa seca deverá ser realizada numa toma independente de 1 g, que deverá ser seca numa estufa a (105 ± 2) °C durante 2-3 h até obtenção de massa constante. ...

*A seleção, pelo utilizador, de um CRM adequado em relação à matriz da amostra, à gama de concentração e à incerteza das propriedades certificadas é **essencial***

Informação e catálogos disponíveis na web:

COMAR www.comar.bam.de

IRMM www.irmm.jrc.be

BAM www.bam.de

NIST www.nist.gov

LGC www.lgcstandards.com

ERM www.erm-crm.org

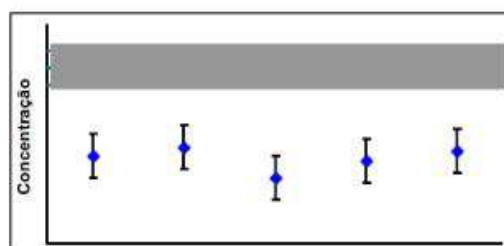
VIRM www.virm.net

outros ...

O CRM pode ser usado para:

- Calibração como parte de um processo de medição
 - Substâncias puras
 - CRM de matriz (ex. análise de aço por XRF)
- Validação do procedimento de medição
- Controlo da qualidade e garantia da qualidade
- Comparação com materiais “in-house”

- Validação do procedimento de medição (*obterei o valor indicado no certificado, aplicando o meu procedimento experimental?*)
- Verificação do uso correto de um método



*Porque existe um desvio (bias)?
Que existe de errado com o meu procedimento?*

- 1) Soluções padrão, substâncias puras
 - Calibração
 - “simulação de matrizes” (*cf. análise de águas*)
 - Fortificação / adição de padrão

Exemplo 1

Alarme recente em produtos alimentares:

Transporte não declarado/ilegal de resíduos de sacarose farmacêutica contendo MPA*, da Irlanda

→ para ser usada na alimentação humana!

Problema de medição/ Mensuranda:

Quantidade total de MPA na limonada [mg/kg]

CRM disponível: MPA puro (*Acetato de Medroxiprogesterona)

Não existe método disponível para estimar MPA na limonada

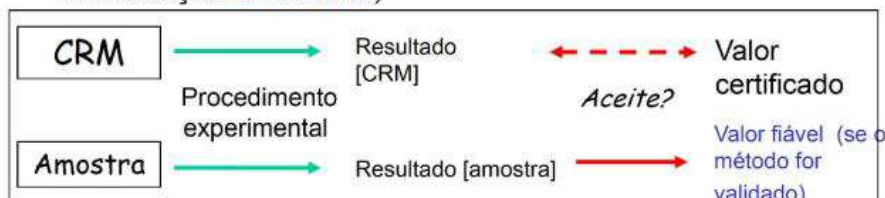
Aproximação:

- Procedimento para MPA em soro humano por GC-MS
literatura = [Choi et al. (2001)]
- **Modificar** procedimento para medir MPA numa amostra de limonada
- Usar o método da adição de padrão
- **Fortificar** a amostra com MPA puro
- Determinar o teor de MPA na limonada.
 - ① validação obrigatória
 - ② homogeneidade da limonada
 - ③ homogeneidade da fortificação na limonada
 - ④ Comportamento e fortificação da mensuranda na matriz
 - ⑤ rastreabilidade da substância pura

2) CRM de “matriz” disponível

2.1 “Simulação”

(amostra de sedimento; CRM de sedimento; gama de concentração **semelhante**)



Matriz semelhante e concentração do analito semelhante

- amostra de soro vs. CRM de soro
- aço vs. CRM de aço
- água natural vs. CRM de água

2.2 matriz "semelhante"

(amostra de sedimento; CRM do solo; gama de concentração *diferente*)

o mesmo raciocínio que em 2.1

MAS, será que as duas matrizes se comportam do mesmo modo durante todo o procedimento experimental ?

→ **medir outro CRM para confirmação**

Matriz semelhante/ concentração diferente do analito

Matriz diferente / concentração semelhante do analito

- vinho (país 1) vs. CRM de vinho (país 2)
- sedimento de rio vs. CRM de solo calcário

→ **verificar interferências**

Problema de Medição:

Determinar os teores de Cu e Fe em papel, em níveis de mg/g, com incerteza de 10 %.

-Não existe, internacionalmente, um procedimento normalizado escrito

-Não existe um CRM de papel (simulação) disponível

Procedimento sugerido:

amostragem de 0,8 g de papel, digestão por micro-ondas...; diluição com HNO_3 (1 M)

- Inspeção visual da digestão da amostra: digestão completa/sem resíduo

- Medição usando ICP-OES ou ICP-MS; - Gama 0,1-100 $\mu\text{g/L}$

- Possíveis interferências espectrais

- Verificar a composição do digerido ácido para escolher o CRM

❖ "amostra de papel digerida" *simulada* por um CRM de água

errado

Eu uso um CRM, portanto o meu resultado da medição está automaticamente correto

- Usar métodos validados
- Participar em comparações interlaboratoriais
- Implementar controlo de qualidade interno usando materiais de controlo da qualidade
- Ter um sistema da qualidade implementado
 - procedimentos escritos
 - manutenção e calibração do equipamento de medição
 - formação do pessoal
 - controlo de documentos, etc.

- Escolher um RM apropriado
 - Concentração correta
 - Matriz apropriada
- Usar o RM no âmbito do certificado
- Verificar a incerteza adequada
- Verificar a rastreabilidade do valor

Use CRM sempre que
possível,
Mas use-os corretamente

1) Perguntas ?
2) Avaliação do Módulo

Copyright notice
© European Communities, 2003-2009

A reprodução ou tradução de qualquer parte deste trabalho sem autorização da Comunidade Europeia é ilegal. A reprodução ou utilização de qualquer parte deste trabalho carece de permissão prévia. Pedidos de permissão ou mais informação devem ser dirigidos a JRC-IRMM-TRAINMIC@ec.europa.eu

3.7 Interlaboratory comparisons in Portuguese



Comparações Interlaboratoriais (ILC)

23 de novembro de 2012
© European Union, 2010

Inter-Laboratory Comparisons-3

Slide 1



Objectivo

- Familiarização com ILC
- Apresentar uma visão
 - Organização
 - Participação
- Fornecer orientações
 - Seleção
 - Participação

23 de novembro de 2012
© European Union, 2010

Inter-Laboratory Comparisons-3

Slide 2

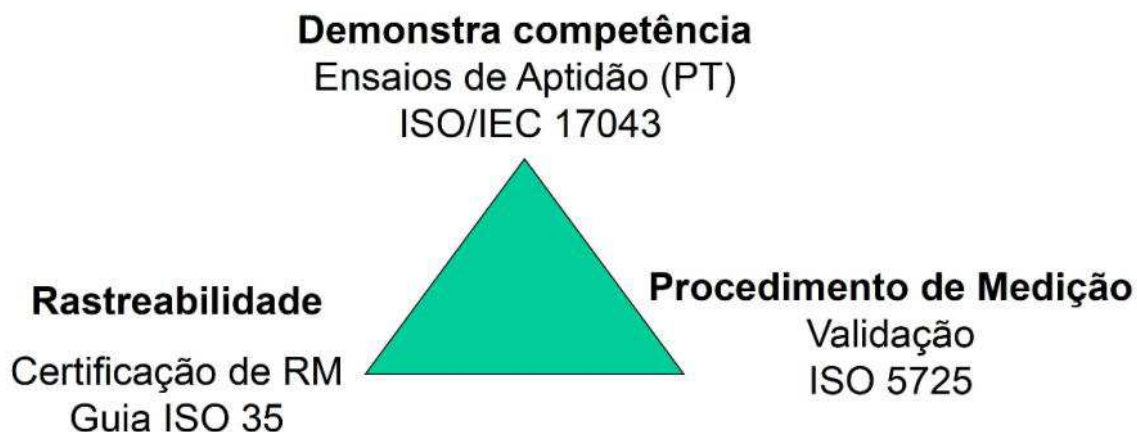
- Definições
- Objetivos do ILC
- Porquê participar
- Como se organizam os ILC
- Atribuição de valores & avaliação
- Organizadores de ILC
- Seleção de ILC ou programas de PT apropriados
- Como participar

Comparações Interlaboratoriais (ILC)

‘Organização, realização e avaliação de medições ou ensaios sobre o mesmo item, ou itens semelhantes, ensaiados por dois ou mais laboratórios de acordo com condições preestabelecidas’ (ISO/IEC 17043, § 3.4)

Ensaio de Aptidão (PT)

‘Avaliação do desempenho de uma participação relativamente a critérios preestabelecidos por comparações interlaboratoriais’ (ISO/IEC 17043, § 3.7)



ILC para Validação de um Procedimento
de Medição por vários lab.

- Objetivo: determinar a repetibilidade " s_r " e a reprodutibilidade (entre laboratórios) " s_R " do procedimento
- Avaliação utilizando a ANOVA (Análise de Variância)
- Verificação de Valores Aberrantes (antes de concluir/obter o valor médio)
 - Teste de Cochran para valores de variância aberrantes,
 - Teste de Grubbs para valores aberrantes para a média

referência:
ISO 5725-2

- Objetivo: determinar o valor certificado dos Materiais de Referência e respetiva incerteza
- Estimativa da incerteza, u_{char}
- Reunião de discussão técnica

referências:
Guia ISO 99
Apresentação RM

- Objetivo: determinar o desempenho dos laboratórios (demonstrar competência)
- Parâmetros de avaliação:
 - Valor atribuído
 - Indicadores de desempenho

referências:
ISO/IEC 17043
ISO 13528

‘a verdade é boa, evidenciá-la é melhor’

- Para demonstrar a sua competência
 - ‘a si próprio’ (no seu laboratório)
 - ao seu cliente direto
 - a terceiros (ex. acreditação)
- Para melhorar competências de medição (*aspecto educativo*)
- Para estar de acordo com a ISO/IEC 17025 § 5.9:
- *O laboratório deverá ter procedimentos de controlo da qualidade para monitorizar a validade dos ensaios. Esta monitorização deverá ser planeada e revista e poderá incluir ...b) participação em programas de comparação interlaboratorial ou ensaios de aptidão*

apenas instantaneamente

I - Planeamento

- Estabelecimento de objetivos/finalidade
- Seleção do organizador
- Seleção da amostra/matriz & mensuranda/analito
- Seleção do fornecedor do material
- Preparação do material a ensaiar
- Teste de homogeneidade e estabilidade
- Definição do valor atribuído/referência e sua incerteza
- Seleção dos participantes

II - Execução

- Distribuição das amostras a ensaiar pelos participantes
- Análise pelos participantes (*quantificação da mensuranda*)
- Comunicação de resultados pelos participantes ao Organizador

III - Avaliação

- Avaliação dos resultados
 - Atribuição do valor consensual caso nenhum valor de referência tenha sido atribuído na fase I
 - Comunicação dos Resultados pelo Organizador aos participantes (*feedback*)
- Conclusões → *ações corretivas*

- pelo Organizador do PT/ ILC
- pelo Organismo de Acreditação
- pela Legislação
- pelos próprios laboratórios participantes

- Valor Nominal
 - por preparação (gravimétrico/volumétrico)
- Valor Consensual obtido através de resultados
 - de todos os participantes
 - de um subgrupo (após a rejeição de valores aberrantes)
- Valor Referência independente dos resultados dos participantes, com *qualidade metrológica* demonstrada
 - ➔ rastreabilidade e incerteza pequena
 - ➔ ligações a infra-estruturas internacionais de medição

23 de novembro de 2012
© European Union, 2010

Inter-Laboratory Comparisons-3

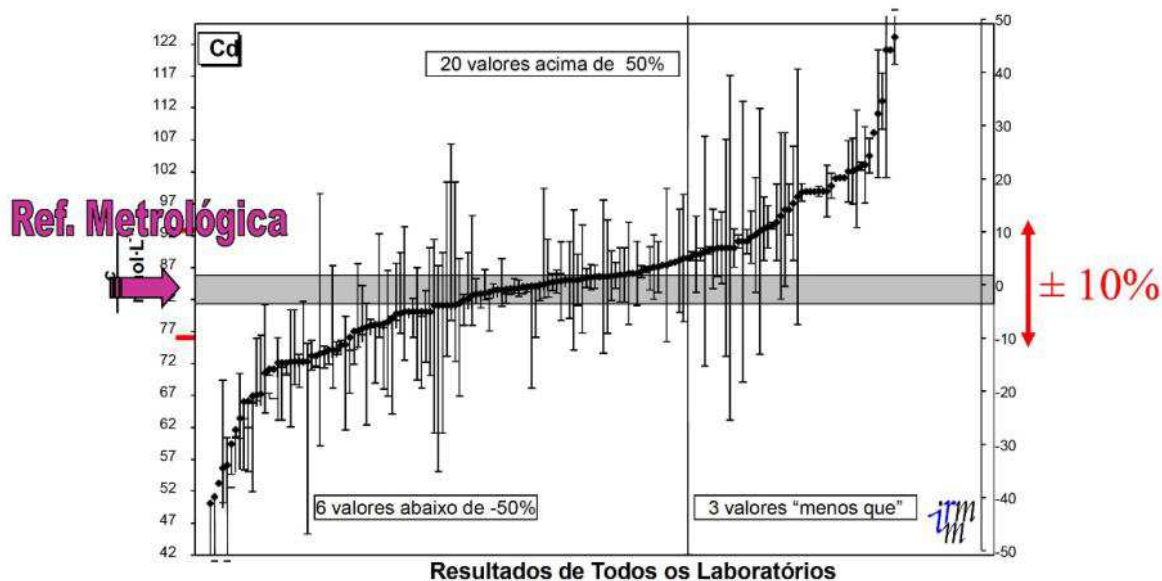
Slide 13



23 de novembro de 2012
© European Union, 2010

Inter-Laboratory Comparisons-3

Slide 14



Unidade de desvio estabelecida externamente : legislação 98/83/EC

23 de novembro de 2012
© European Union, 2010

Inter-Laboratory Comparisons-3

Slide 15

Tratamento estatístico

- *Não é uma solução, é apenas uma ferramenta!*
Use o senso comum e a sua experiência técnica !
- Depende do tipo de ILC
- Necessário durante a:
 - caracterização da amostra
 - avaliação dos dados – tratamento de resultados
 - avaliação de desempenho

23 de novembro de 2012
© European Union, 2010

Inter-Laboratory Comparisons-3

Slide 16

- Diferença Percentual:
$$\frac{x_{\text{lab}} - X_{\text{ref}}}{X_{\text{ref}}} \cdot 100$$
- Z-scores:
$$Z = \frac{x_{\text{lab}} - X_{\text{ref}}}{s}$$
- zeta score:
(semelhante ao número de En)
$$zeta = \frac{x_{\text{lab}} - X_{\text{ref}}}{\sqrt{u_{\text{lab}}^2 + u_{\text{ref}}^2}}$$

x_{lab} : resultado do laboratório

u_{lab} : incerteza padrão do resultado do laboratório

X_{ref} : valor de referência

u_{ref} : incerteza padrão do valor de referência




s : desvio padrão do ensaio de aptidão

(ISO/IEC 17043, B.3.1.3)

- **“s” é escolhido pelos organizadores (de acordo com a ISO 13528)**
 - desempenho definido em função da finalidade a que se destina, tal como determinado por peritos ou definido em regulamento
 - uma estimativa baseada em ensaios de aptidão prévios ou baseada na experiência
 - uma estimativa obtida por um modelo estatístico
 - resultados de precisão experimental
 - resultados dos participantes, i.e. desvio padrão tradicional ou robusto baseado nos resultados dos participantes

É possível que o desempenho para um item específico “falhe” o z-score e “passe” o zeta-score.

Exemplos comuns de aplicação de scores:

	Desempenho	z score z	zeta score
	Satisfatório	≤ 2	≤ 2
	Questionável	$> 2 \text{ mas } \leq 3$	$> 2 \text{ mas } \leq 3$
	Insatisfatório	> 3	> 3

Exemplo

IMEP-16



Mensuranda: Concentração de Pb
na garrafa de vinho

Métodos: (ET/GF)- AAS
ICP-MS, ICP-AES

Participantes: 130

Lab. com experiência: S/N

Com Sistema da Qualidade : S/N

Acreditado: S/N

*Mensuranda
Conhecida*

Código do Lab. = X

País = ???

Método Instrumental : #####

Tratamento da Amostra (digestão, extração, ...)

Calibração (interna, externa, adição padrão)

Correção da Humidade (quando aplicável)

Balanço das Incertezas? ☐ S ☐ N

Experiência na área? ☐ S ☐ N

Método prescrito? ☐ S ☐ N

Sistema da Qualidade? ☐ S ☐ N

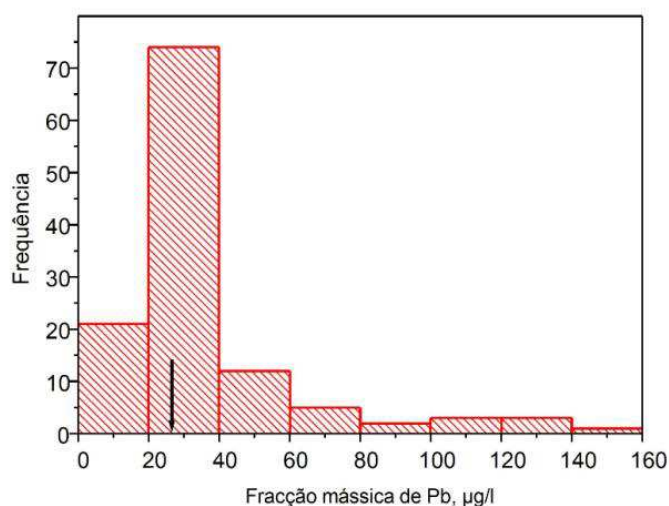
Acreditado? ☐ S ☐ N

Eu obtive:

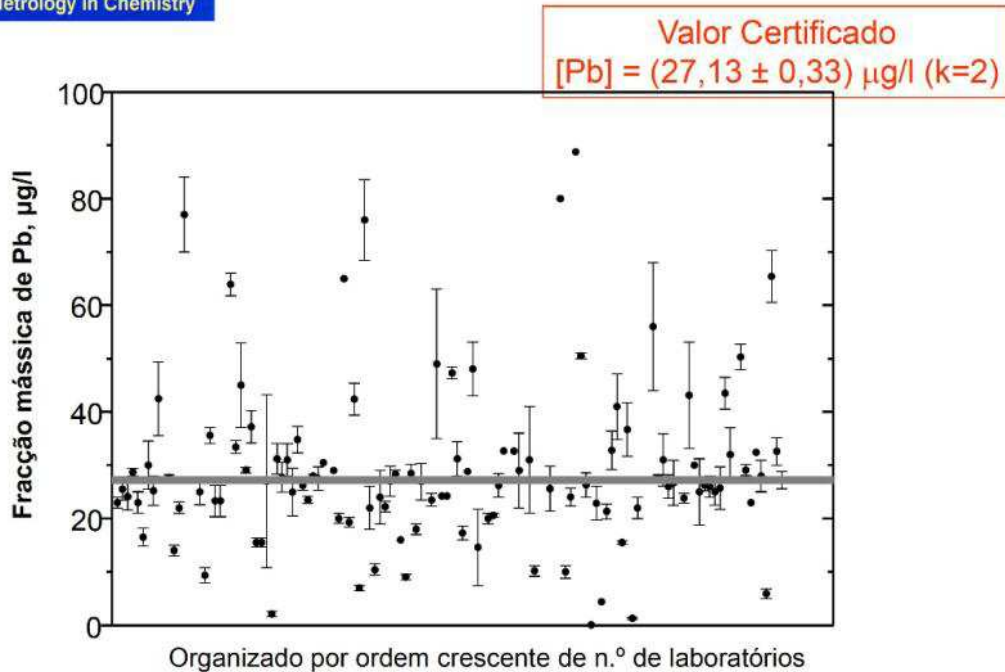
[Pb] = $(25,5 \pm 1,6) \mu\text{g/l}$ ($k=2$)

Como foi o meu desempenho?

Distribuição de Resultados



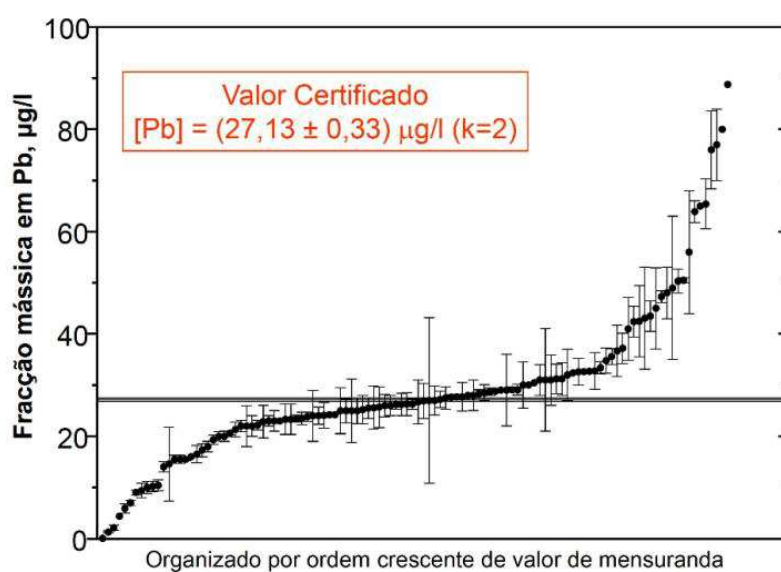
Gama de valores de “- 130” a “3000” ($\mu\text{g/l}$)



23 de novembro de 2012
© European Union, 2010

Inter-Laboratory Comparisons-3

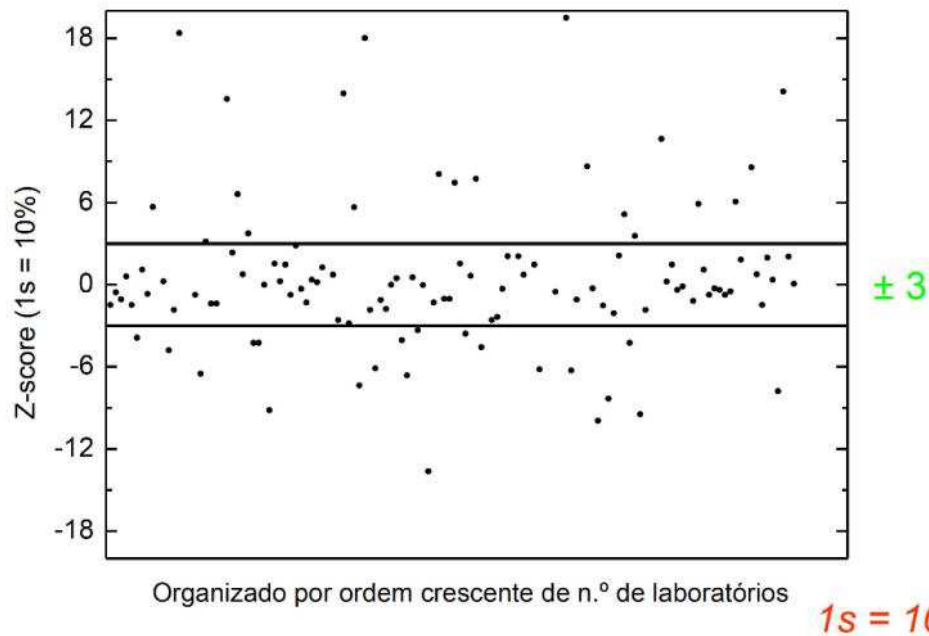
Slide 23



23 de novembro de 2012
© European Union, 2010

Inter-Laboratory Comparisons-3

Slide 24

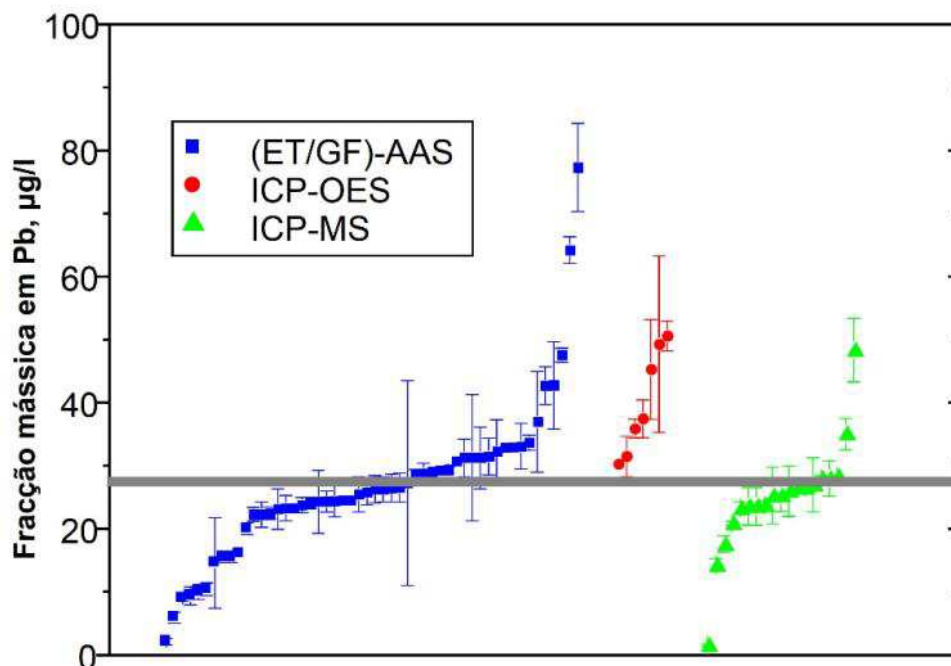


Como foi o meu desempenho?

	Valor	U (k=2)	u	RSu
ref	27,13	0,33	0,165	0,6%
lab	25,5	1,6	0,8	3,1%
		<i>Expandida</i>	<i>Combinada</i>	

% Diferença = 6 %
z = 0,54 passou
zeta score = 1,99 passou

Existe um método experimental favorito?



23 de novembro de 2012
© European Union, 2010

Inter-Laboratory Comparisons-3

Slide 27

Ações corretivas após a participação

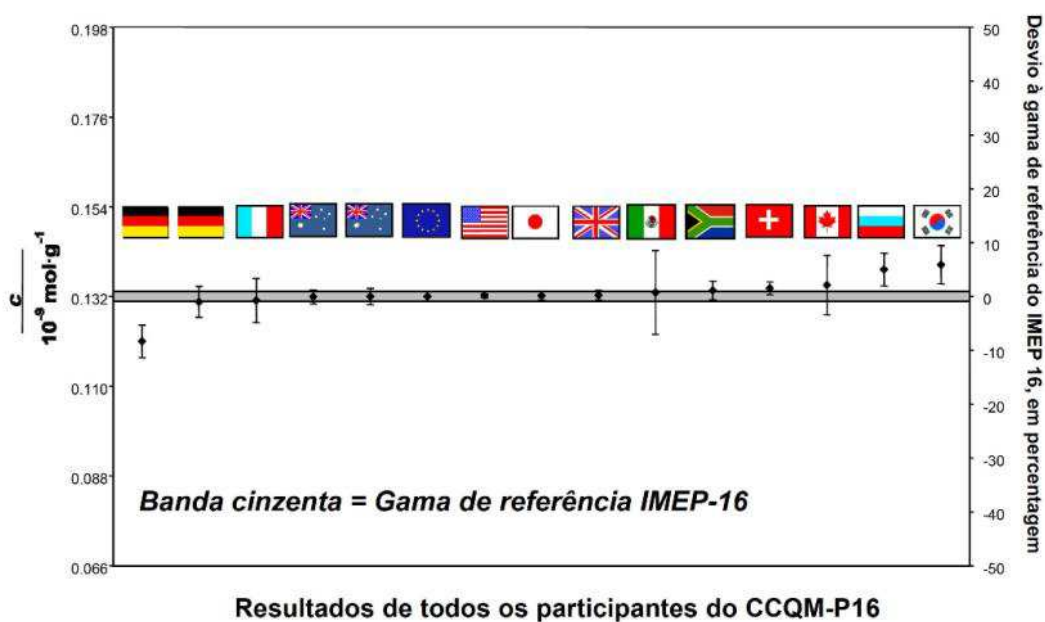
- 1) 'disparate'
(sistema de medição fora de controlo, erro de cálculo)
- 2) O "modelo" de medição não está correto: a descrição matemática da realidade está incompleta (*ex. O desvio (bias) não foi tido em consideração: digestão? extração?*)
- 3) Incerteza de uma quantidade de entrada subestimada
- 4) Combinação de 2) e 3)

Desempenho insatisfatório? → Identificação de erros & implementação de Ações Corretivas

23 de novembro de 2012
© European Union, 2010

Inter-Laboratory Comparisons-3

Slide 28



23 de novembro de 2012
© European Union, 2010

Inter-Laboratory Comparisons-3

Slide 29

- Organizações Internacionais
- Institutos de Metrologia Nacionais
- Fornecedores Comerciais
- Outros (?)

www.eptis.bam.de

(Sistema Europeu de informação de programas
de Ensaio de Aptidão)

23 de novembro de 2012
© European Union, 2010

Inter-Laboratory Comparisons-3

Slide 30

Responsabilidade do laboratório

- Contempla o problema analítico que é avaliado
 - Contempla a propriedade a ser medida
 - Contempla a gama de concentração
 - Contempla as matrizes
 - Frequência dos programas de PT
- Competência do fornecedor do PT (ex. ISO 17043)
- Aspeto educacional
- Avaliação dos resultados

Como participar

- NÃO TRATAR a amostra do PT como uma amostra “ESPECIAL”
- Respeitar o protocolo de participação
- Usar os procedimentos de rotina
- Dar ênfase ao aspeto educacional
- Usar diferentes operadores
- Desempenho insatisfatório...conduz a ações corretivas

**Mesmo os desempenhos
insatisfatórios podem ser úteis**

Se aprender com eles pode melhorar

23 de novembro de 2012
© European Union, 2010

Inter-Laboratory Comparisons-3

Slide 33

1) Questões ?

2) Avaliação do Módulo

23 de novembro de 2012
© European Union, 2010

Inter-Laboratory Comparisons-3

Slide 34

Copyright notice
© European Communities, 2010

A reprodução ou tradução de qualquer parte deste trabalho sem autorização da Comunidade Europeia é ilegal. A reprodução ou utilização de qualquer parte deste trabalho carece de permissão prévia. Pedidos de permissão ou mais informação devem ser dirigidos a JRC-IRMM-TRAINMIC@ec.europa.eu

Europe Direct is a service to help you find answers to your questions about the European Union
Freephone number (*): 00 800 6 7 8 9 10 11

(*) Certain mobile telephone operators do not allow access to 00 800 numbers or these calls may be billed.

A great deal of additional information on the European Union is available on the Internet.
It can be accessed through the Europa server <http://europa.eu/>.

How to obtain EU publications

Our priced publications are available from EU Bookshop (<http://bookshop.europa.eu/>),
where you can place an order with the sales agent of your choice.

The Publications Office has a worldwide network of sales agents.
You can obtain their contact details by sending a fax to (352) 29 29-42758.

European Commission

EUR 26584 PT – Joint Research Centre – Institute for Reference Materials and Measurements

Title: TrainMiC® Presentations Translated in Portuguese

Authors: Ewa Bulska (Warsaw university, Poland), Ricardo Bettencourt da Silva (Lisbon university, Portugal), Martina Hedrich (BAM, Berlin, Germany), Bertil Magnusson (SP Technical Research Institute of Sweden, Borås, Sweden), Nineta Majcen (EuChemS, Brussels, Belgium), Snježana Marinčić (Institute of Public Health Dr. Andrija Štampar, Zagreb, Croatia), Ioannis Papadakis (International Quality Certification, Athens, Greece), Marina Patriarca (Istituto Superiore di Sanità, Rome, Italy), Emilia Vassileva (International Atomic Energy Agency, Monaco), Philip Taylor (EC-JRC-IRMM, Geel, Belgium).

Translated by: Cristina Maria Roque Ramiro De Oliveira (Lisbon university, Portugal), Ricardo Bettencourt da Silva (Lisbon university, Portugal), Maria Filomena Camões (Lisbon university, Portugal), Alice Isabel De Jesus Mosca (A.I.M. Unipessoal Lda, Vila Do Conde, Portugal), Florbela Dias (IPQ - Instituto Português da Qualidade, Lisbon, Portugal), Paula Alexandra Lourenço Teixeira (INETI - Institute National of Engineering Technology and Innovation, Lisbon, Portugal), Maria Ascensão Trancoso (INETI - Institute National of Engineering Technology and Innovation, Lisbon, Portugal)

Luxembourg: Publications Office of the European Union

2014 – 180 pp. – 21.0 x 29.7 cm

EUR – Scientific and Technical Research series – ISSN 1018-5593 (print), ISSN 1831-9424 (online)

ISBN 978-92-79-38201-7 (PDF)

ISBN 978-92-79-38204-8 (print)

doi:10.2787/93226

JRC Mission

As the Commission's in-house science service, the Joint Research Centre's mission is to provide EU policies with independent, evidence-based scientific and technical support throughout the whole policy cycle.

Working in close cooperation with policy Directorates-General, the JRC addresses key societal challenges while stimulating innovation through developing new methods, tools and standards, and sharing its know-how with the Member States, the scientific community and international partners.

*Serving society
Stimulating innovation
Supporting legislation*

doi:10.2787/93226

ISBN 978-92-79-38201-7

